

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO



FEUP

Estudo da aplicabilidade do ácido de Caro como agente de lixiviação do cobre

CLÁUDIA CRISTINA DA COSTA MAGALHÃES

(Licenciada em Ciências de Engenharia-Engenharia de Minas e Geo-Ambiente)

Dissertação

Para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente

Orientador: Professora Doutora Maria de Lurdes Proença de Amorim Dinis

Co-orientador: Professor Doutor António Manuel Antunes Fiúza

Copyright © 2009 Cláudia Cristina da Costa Magalhães (mmg08028@fe.up.pt)

Reservados todos os direitos de publicação, tradução e adaptação.

Interdita a reprodução parcial ou integral sem prévia autorização da autora.

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS

Estudo da aplicabilidade do ácido de Caro como agente de lixiviação do cobre

CLÁUDIA CRISTINA DA COSTA MAGALHÃES

(Licenciada em Ciências de Engenharia-Engenharia de Minas e Geo-Ambiente)

Dissertação

Para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente

31 de Julho de 2009

Copyright © 2009 Cláudia Cristina da Costa Magalhães (mmg08028@fe.up.pt)

Reservados todos os direitos de publicação, tradução e adaptação.

Interdita a reprodução parcial ou integral sem prévia autorização da autora.

Agradecimentos

Estas primeiras página e últimas palavras que escrevo neste trabalho, são para dedicar a todas as pessoas que me aconselharam, motivaram, orientaram, reforçaram, cuidaram, ouviram, protegeram e colaboraram ao longo desta minha época especial de vida.

Apraz-me agradecer à minha orientadora Professora Doutora Maria de Lurdes Dinis pelo compromisso assumido, o empenho que colocou neste trabalho, os conselhos prestados, ideias e sugestões.

Ao Professor Doutor António Manuel Fiúza a quem coube a co-orientação deste trabalho, desejo manifestar os meus agradecimentos pela pronta disponibilidade sempre que precisei de ajuda.

À Professora Doutora Aurora Futuro e à Professora Doutora Maria Cristina Vila pelo préstimo e ajuda que prestaram neste trabalho com opiniões sempre pertinentes.

Agradeço às colegas e amigas pelo incentivo, amizade, generosidade e apoio em todos os aspectos.

À minha família que de uma forma ou de outra me incentivaram a fazer este trabalho.

Resumo

Estudou-se a aplicabilidade do ácido Peroxomonossulfúrico, H_2SO_5 , (que tem como nome vulgar ácido de Caro) como agente de lixiviação do cobre existente em sulfuretos complexos. A amostra em estudo foi fornecida pela mina de Neves-Corvo.

O ácido de Caro é produzido pela reacção entre o ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, e o peróxido de hidrogénio (H_2O_2) também concentrado, tendo este ácido propriedades peculiares, nomeadamente a capacidade de destruir ligações químicas resistentes aos ácidos vulgares e simultaneamente uma capacidade de oxidação extremamente elevada.

Foram feitos 16 ensaios de lixiviação, utilizando o ácido de Caro. Uma vez que não existia informação prévia, nem experimental, nem bibliográfica, sobre a aplicabilidade do ácido de Caro na lixiviação de sulfuretos complexos não se elaborou um plano factorial de experimentação. Dado o grande número de variáveis envolvidas, cuja influência no rendimento de extracção era desconhecida, e o pouco tempo disponível para a realização desses ensaios, optou-se por realizar ensaios exploratórios, adoptando-se uma metodologia conduzida pelos resultados da própria experimentação.

Genericamente a lixiviação ácida, à pressão atmosférica é sensível à granulometria do material a lixiviar, à relação líquido/sólido utilizada, ao tempo de residência, à temperatura, à quantidade de reagente e à concentração do lixiviante, podendo ainda ser influenciada pela velocidade de agitação e pela adição de reagentes específicos auxiliares. Por este motivo, ao longo dos ensaios realizados neste trabalho, variaram-se os parâmetros considerados mais sensíveis à obtenção de um rendimento elevado relativamente à concentração de cobre no licor resultante da lixiviação. Em quase todos os ensaios foi feita a variação, em simultâneo, de mais do que uma condição operatória.

Foram ensaiados métodos de lixiviação mono-etápicos, bi-etápicos e por digestão. Para cada ensaio faz-se uma interpretação do rendimento obtido em função das condições operatórias adoptadas. A interpretação parcial conjunta dos ensaios de lixiviação mono-etápicos foi também feita com base numa matriz dos coeficientes de correlação e por métodos estatísticos simples. Para a interpretação dos ensaios bi-etápicos foi feita uma interpretação meramente qualitativa.

Verificou-se que de uma forma genérica os ensaios bi-etápicos conduzem a um rendimento superior.

Abstract

The applicability of peroxymonosulfuric acid, H_2SO_5 , (commonly known as **Caro's acid**) was studied as an agent of copper leaching from complex sulphides. The sample in this study was provided by the “*Neves-Corvo*” mine.

Caro's acid is produced by the reaction between concentrated sulfuric acid (H_2SO_4) and hydrogen peroxide (H_2O_2). This acid has several unusual properties, including the ability to destroy chemical bonds resistant to ordinary acids in addition to strong oxidizing properties. Sixteen experimental assays were carried out with Caro's acid for copper leaching.

Research pertaining to the applicability of Caro's acid to complex sulphides leaching was not found. Therefore, it was not possible to develop a plan of factorial experiments. Given the limited time available for developing the experimental tests and the large number of variables involved (and the unknown influence on copper dissolution), exploratory tests were carried out by adopting a methodology directed by the results of the each experiment.

Generally, acid leaching at atmospheric pressure is sensitive to particle size, liquid/solid ratio, residence time, temperature, reagent quantity and leaching concentration, as well as stirring speed and specific auxiliary reagents addition. For this reason, during the experiments, the operating conditions that were considered to significantly affect the copper recovery were modified. More than one operating condition was simultaneously changed from one experiment to another.

Leaching methods were tested for digestion, single-stage, and two-stage. A statistical analysis of the copper recovery was performed according to the operating conditions adopted. The partial interpretation of joint tests of single-stage leaching was also based on a matrix of correlation coefficients and by simple statistical methods. Only a purely qualitative interpretation was performed for the interpretation of two-stage tests.

It was found that, apparently, the two-stage tests lead to higher recoveries.

Índice

Capítulo 1	1
Introdução	1
1.1 Considerações gerais.....	1
1.2 Objectivos e metodologia	2
Capítulo 2	5
Estado da Arte	5
2.1 Introdução	5
2.1.1 Reservas Mundiais.....	6
2.1.2 Aplicações do cobre.....	7
2.2 O Processo de produção.....	7
2.2.1 Teoria estabelecida da lixiviação	7
2.2.2 Tipos de Lixiviação	11
(A) Lixiviação estática	11
(B) Lixiviação dinâmica.....	12
(C) Bio- Lixiviação	13
(D) Lixiviação <i>in-situ</i>	13
(E) Lixiviação sob pressão.....	13
(F) Lixiviação por aglomeração e digestão.....	13
Capítulo 3	15
Fase Experimental.....	15
3.1 Caracterização da Amostra	15
3.1.1 Composição química.....	20
3.1.2 Análise granulométrica	21
3.1.3 Distribuição dos teores com os calibres.....	23
3.2 Preparação do ácido de Caro (H_2SO_5) a partir de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e ácido sulfúrico (H_2SO_4)	25
3.2.1 Material e reagentes necessários.....	27
3.2.2 Procedimento	27

3.3	Diluição do ácido de Caro (H_2SO_5) a 10%	28
3.3.1	Material e reagentes necessários	29
3.2.3	Procedimento	29
3.4	Método analítico para aferição das espécies Peróxidas no ácido de Caro	29
3.4.1	Precauções/Advertências	30
3.4.2	Reagentes/soluções	30
3.4.3	Procedimento	31
3.5	Padronização do titulante sulfato de cério ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) (0,1 N)	32
3.6	Padronização do titulante sulfato de cério ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) (0,05 N)	32
3.7	Cálculos	32
3.8	Descrição dos ensaios realizados	33
(A)	Lixiviação 1	35
(B)	Lixiviação 2	35
(C)	Lixiviação 3	36
(D)	Lixiviação 5	36
(E)	Lixiviação 6	36
(F)	Lixiviação 7	37
(G)	Lixiviação 8/9	37
(H)	Lixiviação 11	37
(I)	Lixiviação 12	37
(J)	Lixiviação 13	37
(K)	Lixiviação 14	37
(L)	Lixiviação 15	38
(M)	Lixiviação 16	38
3.9	Resultados obtidos nos ensaios	38
Capítulo 4	43
Interpretação dos resultados obtidos nos ensaios	43
4.1	Resultados e Discussão	43
4.1.1	Efeito da Granulometria.....	43
4.1.2	Efeito da concentração do ácido	45
4.1.3	Efeito da temperatura.....	46
4.1.4	Efeito do tempo de residência.....	47
4.1.5	Efeito da relação L/S.....	48
4.1.6	Correlação entre as condições operatórias e o rendimento	49
Capítulo 5	51
Conclusões	51
5.1	Conclusões	51
5.2	Perspectivas Futuras.....	53
Bibliografia	57

Anexos.....	59
Anexo A. Boletins fornecidos pelo INETI para a caracterização da amostra.....	61
Anexo B. Análise do teor nos sulfuretos polimetálicos de Neves-Corvo	67
Anexo C. Boletins fornecidos pelo INETI com a análise dos licores dos ensaios de lixiviação	69

Lista de Figuras

Figura 1: Enquadramento Geológico da Faixa Piritosa Ibérica.....	16
Figura 2: Minério numa galeria das minas de Neves Corvo.	18
Figura 3: Diagrama da lavaria de cobre da mina de Neves Corvo (Fonte: Somincor).	19
Figura 4: Realização das leituras no aparelho de fluorescência de Raios-X.....	21
Figura 5: Análise granulométrica do minério de cobre usado na lixiviação (adaptado do boletim de análise do INETI).	22
Figura 6: Cumulante da quantidade de metal (Cu) presente na amostra da alimentação. ...	24
Figura 7: Cumulante do calibre do material na amostra de alimentação.....	25
Figura 8: Preparação do ácido de Caro em laboratório (Bellido, 2003).....	26
Figura 9: Diluição do ácido de Caro no laboratório (Bellido, 2003).....	28
Figura 10: Dispositivo experimental.	35
Figura 11: Representação do Banho-Maria.	36
Figura 12: Variação do rendimento do processo de lixiviação com a granulometria.	44
Figura 13: Variação do rendimento do processo de lixiviação com a concentração do agente lixiviante (ácido de Caro).....	46
Figura 14: Variação do rendimento do processo de lixiviação com a temperatura.....	47
Figura 15: Variação do rendimento do processo de lixiviação com o tempo de residência.	48
Figura 16: Variação do rendimento com a relação L/S.	49

Lista de Tabelas

Tabela 1: Análise química da amostra do minério a estudar.	20
Tabela 2: Fracção granulométrica do material (LNEG).	22
Tabela 3: Distribuição dos teores por classes granulométricas no minério de cobre.	23
Tabela 4: Cumulante de cada classe granulométrica e respectivo teor em Cu.	24
Tabela 5: Quantidades necessárias na preparação de 100 g de ácido de Caro.	26
Tabela 6: Composição da mistura na preparação de 100 g de ácido de Caro.	27
Tabela 7: Diluição do ácido de Caro a 10 % (INTEROX, 1981).	30
Tabela 8: Quantidade presente de cada espécie química.	33
Tabela 9: Resultados obtidos nos ensaios experimentais.	40
Tabela 10: Resultados obtidos nos licores de lixiviação.	41
Tabela 11: Rendimento em Cu do processo em função da granulometria.	44
Tabela 12: Resultados obtidos nos ensaios de lixiviação contínua.	50
Tabela 13: Matriz dos coeficientes de correlação.	50

Abreviaturas

LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
SOMINCOR	Sociedade Mineira de Neves-Corvo, S.A
INETI	Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação
ITGE	Instituto Tecnológico GeoMineiro de Espanha
CIGAR	Centro de Investigação em Geo-Ambiente e Recursos
PAIP	Plano de Aproveitamento Integrado das Pirites

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações gerais

Desde a idade do ferro o homem procura incessantemente metais a partir de substâncias minerais. Nesta procura, observou a Natureza e verificou que esta se encarregava de dissolver substâncias minerais, úteis à sua vida em sociedade, as transportava e as precipitava em depósitos de outro tipo. Não admira portanto, que o homem tenha imitado a Natureza, para extrair as substâncias solúveis de que necessitava (Vila, 1995).

Nos finais do século passado, os sulfuretos metálicos de cobre eram tratados por flutuação e Pirometalurgia e os minérios não metálicos (óxidos, hidrogenocarbonatos e silicatos) eram tratados directamente pela via hidrometalúrgica. Esta nova abordagem teve como principal objectivo evitar os problemas ambientais, inevitáveis, originados pela Pirometalurgia dos sulfuretos, consequência da libertação dos óxidos de enxofre, e do lançamento de poeiras com outros elementos tóxicos para a atmosfera, sendo o arsénio o mais evidente.

A Hidrometalurgia engloba processos de extracção nos quais a principal etapa de separação do metal da ganga envolve reacções de dissolução do mineral-minério que contém os metais de interesse. As aplicações tradicionais da Hidrometalurgia incluem a produção de alumina, ouro, urânio, zinco, níquel, cobre, titânio, terras-raras, etc. (Ciminelli, 2009).

No caso particular da lixiviação dos sulfuretos de cobre, têm sido utilizadas muitas variantes da lixiviação, nomeadamente: i) dissolução em ácido sulfúrico quente concentrado; ii) ustulação sulfatante seguida de lixiviação por água; iii) dissolução pelo sistema ácido sulfúrico diluído-oxigénio em autoclave; iv) sistema ácido sulfúrico – sulfato férrico; v) sistema do cloreto férrico; vi) sistema de oxidação energética pela mistura sulfo-nítrica; vii) sistema com amoníaco;

viii) sistema cianeto e ix) lixiviação bacteriana em condições mesófilas (Fiúza, 1991; Lakshmanan, 1992; Monhemius, 1992).

A maior parte destes sistemas foram aplicados industrialmente e são objecto de numerosas patentes como a lixiviação por ácido sulfúrico, clorídrico, nítrico, com ou sem adição de oxigénio, com ou sem iões férricos, lixiviação amoniacal, pelos cianetos alcalinos, etc... Os sistemas patenteados mais conhecidos incluem as *Patentes Dorr-Oliver*, *Penzoil Co.*, *TWR Inc.*, *Ethyl Corporation*, *Processo Cymet* e *Processo Arbiter* (Fiúza, 1991). Nos últimos anos tem predominado a aplicação da lixiviação à pressão atmosférica pelo sistema ácido sulfúrico-sulfato de ferro, com injeção simultânea de oxigénio, a temperaturas entre 90 e 95 °C. Este sistema foi utilizado no recente projecto industrial de *Las Cruces* (Espanha), para lixiviação directa de minérios de cobre.

A necessidade de tratamento de minérios cada vez mais complexos e de mais baixos teores parece ser, cada vez mais, uma realidade evidente no futuro da extracção mineral. Estes são, precisamente, os factores que proporcionam a aplicação da Hidrometalurgia em detrimento da Pirometalurgia conduzindo, também, tendencialmente a uma optimização dos circuitos industriais de modo a manter uma relação favorável em termos de custos/benefícios (Ciminelli, 2009).

Neste contexto, a aplicabilidade de processos não convencionais de lixiviação aos sulfuretos complexos de metais base, nomeadamente, a lixiviação com recurso ao ácido peroxomonossulfúrico (ácido de Caro) pode ter um papel muito importante em alternativa ao ácido sulfúrico, ao sulfato de ferro e oxigénio, pois desempenha simultaneamente as funções de lixiviante e oxidante. O ácido de Caro (H_2SO_5) é um dos mais fortes oxidantes utilizados industrialmente. É preparado por reacção do ácido sulfúrico (H_2SO_4) com peróxido de hidrogénio (H_2O_2). Relativamente a este último é um agente oxidante muito mais forte e tem maior estabilidade em relação à decomposição catalítica por catiões metálicos de transição (Fiúza, 1979). O ácido de Caro (H_2SO_5), além de dissolvente, é um agente fortemente oxidante; tem sido utilizado quer em Hidrometalurgia na lixiviação de minérios uraníferos e de crómio, quer em campos paralelos, como soluções ambientais para o tratamento de solos e efluentes contaminados com cianetos.

1.2 Objectivos e metodologia

As soluções normalmente utilizadas na lixiviação dos sulfuretos são soluções do sistema ácido sulfúrico-sulfato férrico ou amoníaco, muitas vezes em autoclave, sendo o metal solubilizado removido posteriormente por extracção por solventes. Uma potencial alternativa a estes lixiviantes em condições operatórias menos drásticas poderá ser desenvolvida através da lixiviação dos

sulfuretos polimetálicos pela acção do ácido de Caro, que é simultaneamente um oxidante extremamente poderoso. Este ácido pode ser produzido pela reacção entre o ácido sulfúrico concentrado, ou de “oleum”, e o peróxido de hidrogénio (H_2O_2) também concentrado. O uso do ácido de Caro na lixiviação de sulfuretos metálicos é uma possibilidade tecnológica que ainda não foi devidamente explorada.

Assim, este trabalho teve como principal objectivo a investigação da aplicabilidade do ácido de Caro à lixiviação dinâmica dos minérios sulfuretados polimetálicos de Neves-Corvo.

A lixiviação dinâmica é uma técnica que consiste na solubilização de metais utilizando uma base ou ácido, sob agitação constante e temperatura controlada. O processo extrai uma substância presente na matriz sólida através da sua dissolução por um agente lixivante, carregando assim, os metais presentes no sólido para a solução. A escolha do agente lixivante depende fundamentalmente da sua capacidade de dissolver o metal, ou seja, da sua selectividade. A cinética da reacção aumenta com o aumento da taxa de difusão do reagente, da solução lixiviada, da agitação constante, o aumento da temperatura e da relação sólido/líquido. O processo de dissolução de um sólido num líquido compreende então as seguintes fases (Fiúza, 1991):

1. Difusão do agente lixivante;
2. Adsorção do agente lixivante na interface do sólido;
3. Dessorção dos produtos da reacção pelo sólido;
4. Transporte dos produtos solúveis para o exterior da superfície do sólido (difusão dos produtos para a solução).

Este processo de lixiviação será assim sensível à granulometria do material, à relação líquido/sólido (L/S), ao tempo do processo, ao débito da solução lixivante, à concentração dos iões em solução e à temperatura do processo.

Neste contexto, a aplicação da lixiviação pelo ácido de Caro ao minério do jazigo de Neves-Corvo teve como principal metodologia a investigação do efeito da variação dos principais parâmetros que influenciam o rendimento do processo da lixiviação, relativamente à concentração do cobre no licor.

Capítulo 2

Estado da Arte

2.1 Introdução

Na pré-história, o cobre foi o primeiro metal conhecido pelo homem. Ainda que seja difícil estabelecer a data na qual se iniciou a sua utilização, existe uma primeira evidência do seu uso entre os anos 8000 e 4000 a.C.

Os testemunhos históricos repartem-se entre ruínas de antigas minas, depósitos de escórias e inscrições nas vizinhanças de antigas explorações. Os primeiros utensílios de metal são quase sempre de cobre muito puro o que se sugere que se trate de cobre nativo. Como não existia cobre nem no Egipto, nem na Suméria, é provável que o metal viesse do Cáucaso ou da Anatólia. A quantidade de escórias encontradas sugere que devem ter sido tratadas milhões de toneladas de minério. O seu teor médio é cerca de 3% e deve representar cerca de 1/3 de teor de minério.

Os romanos obtinham primitivamente o cobre na ilha de Chipre, onde já tinha sido explorado pelos Gregos, razão pela qual o chamaram *aes cyprium*, mais tarde abreviado para *cuprum*.

Nos tempos modernos, a electricidade representa um marco no princípio da utilização do cobre em grandes quantidades, devido às suas características especiais, que fazem dele único como material básico para a condução de energia. A sua utilização de forma massiva, tal como hoje é conhecido, teve desenvolvimento nas múltiplas aplicações no início do século XX. No último século, o cobre converteu-se no material básico para transporte de energia eléctrica, praticamente em todas as actividades industriais e domésticas.

Dois minérios de cobre destacaram-se em primeiro plano a calcopirite (CuFeS_2) cujo teor em cobre é de 34,5 % e a calcosite (Cu_2S) contendo cerca de 80 % de cobre. Os minérios oxidados e carbonatados também são frequentes: a cuprite (Cu_2O) na forma de um óxido de cobre e a azurite

(2CuCO_3) na forma de um carbonato de cobre. Os minérios de cobre oxidados encontram-se predominantemente à superfície dos jazigos, enquanto os minérios sulfuretados encontram-se, pelo contrário, em profundidade.

2.1.1 Reservas Mundiais

Na actualidade as reservas mundiais existentes seriam suficientes para abastecer as necessidades mundiais durante cerca de 50 anos, considerando a demanda actual de cobre refinado da ordem de 11,8 milhões de toneladas. As reservas medidas e indicadas atingem cerca de 607 milhões de toneladas de metal (GE-902, 2008).

As grandes reservas mundiais estão localizadas no Chile (27%) e nos Estados Unidos (15%). Com valores representativos, surge a Polónia (6%), Zâmbia (6%), Rússia (5%) e Perú (4%) (GE-902, 2008).

Em Portugal, as maiores reservas de cobre encontram-se nas minas de Neves-Corvo e Aljustrel. Em 1999, após 11 anos de lavra mineira ininterrupta, estima-se que as reservas existentes sejam cerca de 32 milhões de toneladas (Mton) de minérios cupríferos com teor médio em cobre de aproximadamente (\approx) 5,2% e de 1,8 Mton de minério estanífero com teores de \approx 2,4 % Sn e 9,5% Cu. A mina de Neves-Corvo era considerada a mina mais importante da Europa, antes da abertura da mina de Las Cruces em 2009. Os recursos totais (incluindo a produção do passado) são aproximadamente de 45 Mton de minérios cupríferos com \approx 7,5% Cu (incluindo \approx 4,3 Mton de minérios estaníferos com \approx 2,5% Sn). A produção desta mina coloca Portugal em 18º lugar entre os produtores mundiais de cobre (Barriga, 2001).

Os principais tipos de ocorrência de cobre são de minério sulfuretado, de minério oxidado ou ocorrências mistas, com presença de sulfuretos, óxidos, hidróxidos e carbonatos.

Das reservas mundiais, cerca de 80% são de minério sulfuretado, sendo que mais de metade é do tipo porfirítico, como as da mina da Escondida, no Chile. Normalmente, são reservas de grande significado económico pelo volume de minério; podem ser lavradas a céu aberto e apresentam baixo teor de cobre, até 1,5%, visto que este se encontra disseminado nas rochas.

As reservas mundiais de alto teor encontram-se esgotadas, sendo que as mais ricas actualmente apresentam teores de cerca de 4% de cobre. Note-se que unidades novas para lavra subterrânea de minérios apresentam viabilidade económica para teores normalmente superiores a 1,5% de cobre (Barriga, 2001). Actualmente, as minas de cobre com teor mais elevado encontram-se na Faixa Piritosa Ibérica (Las Cruces e Neves Corvo).

2.1.2 Aplicações do cobre

O cobre encontra a sua aplicação mais importante na produção de fios eléctricos. Mais de 60 % do cobre refinado que se consome mundialmente é destinado à utilização relacionada com electricidade. Dentro destas aplicações destacam-se os arames e cabos, tanto para o transporte da electricidade até aos pontos finais, como para a sua distribuição dentro dos prédios: instalações de água, gás e aquecimento, transportes e comunicações, tecnologia aeroespacial, etc. O cobre é o material com mais vantagens na sua utilização porque é de fácil instalação, duradouro, rentável, ecológico, resistente e universal.

2.2 O Processo de produção

Como já foi referido existem dois processos básicos de produção de cobre primário: o processo hidrometalúrgico (lixiviação), apropriado para a extracção de cobre de minérios oxidados de baixo teor e o processo pirometalúrgico, mais utilizado para os minérios sulfuretados.

A Hidrometalurgia é apropriada, principalmente, para a extracção de cobre de minérios oxidados de baixo teor. A utilização deste processo para minérios sulfuretados implica uma etapa anterior de beneficiamento do minério para obtenção do concentrado sulfuretado, o qual deve passar pelo processo de ustulação para transformação em produto intermediário oxidado.

2.2.1 Teoria estabelecida da lixiviação

A extracção de um constituinte solúvel de um sólido mediante um solvente chama-se, genericamente, lixiviação. Esta denominação é também correntemente usada para indicar qualquer processo de dissolução selectiva de constituintes químicos de uma rocha, mineral, depósito sedimentar ou solo, pela acção de um fluido percolante, normalmente água.

A lixiviação é uma técnica que põe em contacto o dissolvente com os grãos de substância solúvel, pelo que o minério deve sofrer fragmentações de modo a ser reduzido a tamanhos finos (normalmente menores do que 1 mm) e assegurar uma libertação da substância útil que garanta a sua exposição máxima ao agente lixiviante.

Quando um sólido é imerso num líquido forma-se no contacto com a superfície um filme líquido estagnado através do qual os reagentes têm de se difundir antes de atingir a interface onde se dará a reacção química. Este filme é chamado a camada limite de Nernst e tem cerca de 0,03 mm de espessura. A sua existência deve-se a dois factores hidrodinâmicos:

- A adesão do líquido à superfície; em fluxo laminar este líquido aderente terá velocidade normal nula;
- A viscosidade do líquido implica um gradiente da sua viscosidade transversal de escoamento, desde zero à superfície duma partícula até à sua velocidade normal de escoamento.

Então a dissolução de um sólido num líquido compreende a seguinte sequência de passos (Fiúza, 1991):

- 1) Transporte do reagente à superfície sólido-líquido pela difusão das suas moléculas através da camada limite de Nernst;
- 2) Adsorção dos reagentes pelo sólido;
- 3) Reacção química à superfície;
- 4) Dessorção dos produtos da reacção da superfície do sólido;
- 5) Transporte dos produtos solúveis para o exterior da superfície do sólido por difusão através da camada limite.

Em certas aplicações hidrometalúrgicas é necessário um gás dissolvido para que a reacção ocorra (oxigénio na maior parte dos casos). Assim introduz-se uma fase gasosa no sistema e o mecanismo de dissolução é mais complexo. A reacção desenvolve-se então segundo as etapas seguintes (Fiúza, 1991):

- Transporte do gás ao interior da fase líquida;
- Transporte dos reagentes à interfase sólido-líquido;
- Reacção na interfase sólido-líquido;
- Transporte dos produtos para o exterior da zona de reacção.

Neste caso, a eficácia da agitação tem uma grande influência sobre a velocidade à qual se desenvolvem as diferentes etapas. A solubilidade do gás, função da sua pressão parcial e da temperatura, influencia particularmente a primeira etapa.

Concluimos, portanto, que a velocidade de uma reacção pode ser comandada seja pelo processo de transporte que conduz os reagentes à superfície do sólido, quer pela reacção química que tem lugar à superfície, ou seja, normalmente pelos passos (1) e (3) apesar de, pelo menos teoricamente, poder ser determinada por qualquer outro passo. É evidente que se a reacção química à superfície for muito rápida, a dissolução será controlada pelo transporte, e uma agitação energética terá um efeito marcado sobre a velocidade da dissolução, assim como a concentração dos reagentes envolvidos. Teremos uma cinética determinada pela difusão. Se for uma reacção

química à superfície que controla a dissolução – cinética determinada pela reacção – a temperatura torna-se um factor determinante, assim como a pressão nos casos em que a temperatura seja relativamente elevada (Fiúza, 1991).

A camada limite existe sempre na superfície de contacto entre duas fases quer sejam um sólido e um gás, um líquido e um gás, dois líquidos imiscíveis, quer mesmo entre dois sólidos sendo neste caso formada pelos produtos da reacção e aumentando progressivamente de espessura com o tempo (Fiúza, 1991).

A velocidade da reacção química na interface é muito mais rápida do que a velocidade de difusão dos reagentes, implicando $C_i = 0$. Estas reacções são denominadas reacções controladas pela difusão (Fiúza, 1991):

$$\text{velocidade} = \frac{D}{\delta} A(C - C_i) = K_1 AC \quad (2.1)$$

sendo D o coeficiente de difusão do ácido, A a área da superfície do sólido, V o volume da solução, C a concentração do ácido na solução, C_i a concentração do ácido na interface, δ a espessura da camada limite, actualmente designada por camada limite de Nernst e K_1 a constante cinética da reacção controlada pela difusão.

A velocidade da reacção química é mais lenta do que o processo de difusão. São reacções quimicamente controladas (Fiúza, 1991):

$$\text{velocidade} = K_2 AC_i^n \quad (2.2)$$

sendo n a ordem da reacção e K_2 a constante cinética da reacção controlada pela reacção química.

Ambas as velocidades são da mesma ordem de grandeza. É uma reacção de controlo intermédio, bastante frequente. Neste caso forma-se um gradiente de concentração ao longo da camada limite, mas $C_i \neq 0$:

$$\text{velocidade} = K_1 A(C - C_i) = K_2 AC_i^n \quad (2.3)$$

Se a reacção for de primeira ordem facilmente se deduz que (Fiúza, 1991):

$$\text{velocidade} = \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2} AC = KAC \quad (2.4)$$

Se $K_1 \ll K_2$, então $K = K_1$, e a reacção é controlada por difusão. Se $K_2 \ll K_1$ então $K = K_2$ e a reacção é controlada quimicamente (Fiúza, 1991).

i) Efeito da agitação

Se o processo for controlado por difusão, o aumento da velocidade de agitação faz aumentar a velocidade da reacção, ao fazer diminuir a espessura δ da camada limite. Neste tipo de processo verifica-se que a velocidade de dissolução é proporcional à potência n da velocidade de agitação (rpm), sendo $n \leq 1$. O valor de n pode ser obtido por regressão linear entre o logaritmo da velocidade de dissolução e o logaritmo da velocidade de agitação. No entanto, a dissolução não aumenta indefinidamente com a agitação porque, a partir de certo ponto, há interferência de outros factores, nomeadamente a formação de bolsas de ar. As reacções químicas controladas são independentes da velocidade de agitação (Fiúza, 1991).

ii) Efeito da temperatura

Sabe-se que o coeficiente de difusão depende linearmente da temperatura de acordo com a relação expressa pela equação de Stokes-Einstein (2.5) enquanto as reacções químicas dependem exponencialmente da temperatura, de acordo com a relação de Arrhenius (2.6):

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{2 \pi r \mu} \quad (2.5)$$

$$K = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.6)$$

sendo R a constante dos gases perfeitos, N o número de Avogadro, T a temperatura absoluta, r o raio das partículas que se difundem, μ a viscosidade dinâmica (o quociente R/N representa então a constante de Boltzmann), K a velocidade específica, E_a a energia de activação e A o factor de frequência.

Por esta razão a energia de activação dos processos controlados por difusão é variável entre 1 e 3 Kcal.mol⁻¹, enquanto para um processo quimicamente controlado é normalmente superior a 10 Kcal.mol⁻¹. Os processos intermédios têm energia de activação entre 5 e 8 Kcal.mol⁻¹, já o mesmo não se passa em reacções sólido-sólido em que os coeficientes de difusão também variam

exponencialmente com a temperatura, tendo energias de activação entre 200 e 400 Kcal.mol⁻¹ (Fiúza, 1991).

iii) Efeito da concentração

Ao aumentarmos a concentração dum reagente na fase líquida podemos transformar um mecanismo controlado pela difusão num outro com controlo químico. Com efeito, para baixas concentrações do reagente, as reacções têm uma baixa energia de activação, enquanto para concentrações elevadas a energia de activação também é elevada. Por outro lado, para baixas concentrações do reagente a sua difusão é lenta controlando todo o processo (Fiúza, 1991).

iv) Relação de fases

Quando a relação sólido-líquido é elevada, então a concentração do reagente diminui durante a reacção, provocando um decréscimo da velocidade. Contudo, quando o volume é elevado a variação da concentração é desprezável e a reacção prossegue à mesma velocidade. Na prática de lixiviação de minérios designa-se a relação de fases por densidade da polpa ou relação sólido-líquido em massa (Fiúza, 1991).

2.2.2 Tipos de Lixiviação

As operações de lixiviação podem ser classificadas em três grandes grupos: *in-situ*, estática e com agitação. O segundo grupo inclui a lixiviação em pilhas ou em tanques (*vat leaching*). Esta última, em desuso nos dias de hoje, foi utilizada até à última década na mina de Chuquicamata, Chile. O segundo grupo compreende a lixiviação em tanques agitados – abertos ou sob pressão.

Outra classificação mais extensiva da tecnologia da lixiviação é a seguinte: i) Lixiviação dinâmica; ii) Lixiviação estática; iii) Bio-lixiviação; iv) Lixiviação *in-situ*; v) Lixiviação sob pressão e vi) Lixiviação por aglomeração e digestão. Cada uma destas alternativas é descrita sucintamente a seguir (Fiúza, 1991).

(A) Lixiviação estática

Neste tipo de lixiviação, o solvente (líquido) percola através de aglomerados de partículas em repouso. É necessária a preparação prévia do minério para a lixiviação que consiste em produzir um mineral suficientemente fino que permita o contacto entre a solução e os metais úteis, mas que também seja suficientemente permeável e estável para permitir uma velocidade de percolação

adequada. Estes requisitos são por vezes contraditórios, já que o calibre ideal para lixiviação pode causar uma baixa permeabilidade; deve-se então encontrar um calibre intermédio satisfatório. A granulometria do material, o débito da solução, a massa/configuração da eira, o tempo do processo e a concentração dos iões em solução são os principais factores a considerar num projecto de lixiviação estática.

(B) Lixiviação dinâmica

Este processo caracteriza-se pelo deslocamento simultâneo da fase sólida e da fase líquida. Opõe-se à lixiviação estática, ou por percolação, em que apenas a fase líquida se desloca. A lixiviação dinâmica é efectuada em reactores agitados e permite obter recuperações superiores, mas em contrapartida tem as desvantagens de o minério ter de ser fragmentado a calibres menores para garantir que a substância útil fique liberta e aumente a sua exposição ao solvente, além de implicar investimentos e custos operatórios mais elevados (Fiúza, 1991).

Neste processo, a agitação deve ser suficientemente intensa para evitar a criação de áreas estáticas ou de fraco movimento da polpa; com o grau óptimo de agitação, a dissolução é controlada pela velocidade da reacção química que ocorre à superfície mineral sendo máxima quando os reagentes e os produtos de reacção são continuamente substituídos. A velocidade de reacção depende de quatro factores essenciais, que a tornam mais lenta ou mais rápida, tais como (Fiúza, 1991):

- i) A dimensão das partículas: quanto mais pequena é a partícula, maior é a área interfacial entre o sólido e o líquido e, portanto, maior é a velocidade de transferência de material;
- ii) O solvente escolhido deve ser altamente selectivo e a sua viscosidade deve ser bastante baixa para que circule livremente;
- iii) A temperatura: tendencialmente, a solubilidade da substância que está a ser extraída aumenta com a temperatura aumentando também a velocidade de extracção;
- iv) A agitação do fluído: a agitação de suspensões de partículas finas evita a sedimentação e permite uma utilização mais eficiente da superfície interfacial. A agitação pode ser mecânica ou pneumática; a escolha depende essencialmente do calibre de fragmentação a que o minério foi submetido para posterior lixiviação.

A metalurgia extractiva é, sem dúvida, uma grande utilizadora deste método, e das suas variantes, já que grande parte dos minérios aparecem com quantidades avultadas de constituintes indesejáveis, sendo por isso necessário separá-los, e o processo de lixiviação dinâmica é muitas vezes o eleito em detrimento dos outros tipos de lixiviação existentes.

(C) Bio- Lixiviação

O processo de Bio-lixiviação é provocado pela catálise que certos organismos exercem durante a dissolução de certas massas minerais. Os microrganismos utilizam o mineral como combustível, utilizando electrões para a sua sobrevivência como fonte de energia. Realizam um trabalho útil, libertando metais e calor, sem ser necessário fornecer energia ao processo.

Esta acção bacteriológica tem sido investigada desde o início dos anos 50 e conduziu a processos de extracção do cobre, do urânio, do níquel e dos metais preciosos, entre outros.

Apesar das suas vantagens, as aplicações industriais da lixiviação bacteriológica são reduzidas porque a cinética da reacção é lenta e raramente os microrganismos sobrevivem nas condições industriais de ataque aos minérios (Fiúza, 1991).

(D) Lixiviação *in-situ*

Na lixiviação *in-situ* o material não é transportado do local onde se formou geologicamente, o mineral é solto da matriz rochosa que o acompanha através de uma solução especificamente preparada, que circula pelo depósito e extrai o mineral numa solução líquida. Neste tipo de lixiviação não se produzem estêreis, o tempo entre o projecto e a produção é reduzido, a superfície sofre poucas alterações, permite o tratamento de minérios com baixo teor e os custos operatórios são mais baixos. No entanto, com este método a água subterrânea pode ser contaminada, além de que o rendimento deste método não é muito elevado (ITGE, 1991).

(E) Lixiviação sob pressão

Neste tipo de lixiviação a pressão utilizada é superior à atmosférica e a temperatura é muito elevada, portanto aumenta-se também a cinética das reacções. Permite utilizar reagentes gasosos ou voláteis (amoníaco, oxigénio, hidrogénio). É feita em reactores denominados por autoclaves (ITGE, 1991).

(F) Lixiviação por aglomeração e digestão

Os processos de digestão por aglomeração envolvem o contacto entre o minério e um reagente (ácido) concentrado. O minério moído e seco é misturado com uma pequena quantidade do reagente ácido dissolvente, originando a aglomeração das partículas em agregados esféricos de maior calibre. A massa resultante fica em digestão durante algum tempo após o que é misturada

com água num tanque agitado. As desvantagens deste processo relacionam-se com o transporte e manuseamento de materiais e com a corrosão (Fiúza, 1991).

De todos os processos, o método de lixiviação mais utilizado nos últimos anos realiza-se à pressão atmosférica. Não se recorre, portanto, a autoclaves. Os minérios de cobre são oxidados utilizando como reagente o ácido sulfúrico e também convertendo o sulfato ferroso em sulfato férrico, em quantidade suficiente para lixiviar o cobre, com injeção de oxigénio gasoso em simultâneo, como agente oxidante. Este método é utilizado, por exemplo, na mina de *Las Cruces*, em Espanha.

Na realização deste trabalho tentou-se estudar uma alternativa economicamente atractiva do tratamento de minérios sulfuretados de cobre e zinco que permitisse obter directamente um produto acabado, de origem electrolítica, em vez dos concentrados com baixo valor e penalizados por impurezas indesejáveis para o processo pirometalúrgico. Neste sentido, estudou-se a viabilidade da utilização de um ácido forte, o ácido Peroxomonossulfúrico ou ácido de Caro, uma vez que este é um forte oxidante com um elevado poder de dissolução, não sendo necessária a injeção de oxigénio gasoso. A utilização do ácido de Caro teria assim como principal vantagem a realização de um processo menos oneroso.

O ácido de Caro tem sido utilizado como um agente fortemente oxidante em vários processos: i) na lixiviação ácida dos minérios de urânio; ii) na oxidação do vanádio IV a vanádio V antes do processo de extracção por solventes; iii) na oxidação-precipitação do cobalto a partir de uma solução Co-Ni; iv) na oxidação do Fe II a Fe III e do Mn II a Mn IV; v) como agente branqueador, etc. (Owusu, 1998). No que diz respeito à lixiviação dos sulfuretos polimetálicos para a dissolução preferencial do cobre, não se conhecem estudos relativamente à aplicabilidade desta solução tecnológica.

Capítulo 3

Fase Experimental

3.1 Caracterização da Amostra

A amostra utilizada na realização deste trabalho teve origem na mina de Neves Corvo, sendo uma amostra de sulfuretos maciços com quantidades significativas de metais básicos, principalmente de cobre e zinco. A amostra foi cedida pela Sociedade Mineira de Neves Corvo (Somincor).

A mina de Neves-Corvo está em produção desde 1988 com a exploração de cobre, de zinco e de chumbo; situa-se na região de Castro Verde, em plena faixa Piritosa Ibérica.

A Faixa Piritosa Ibérica (FPI) situa-se numa unidade principal da Cadeia Orogénica Varisca, constitui uma vasta área geográfica do sul da Península Ibérica na designada Zona Sul Portuguesa. Tem cerca de 250 km de comprimento e 30 a 60 km de largura, desenvolvendo-se desde Alcácer do Sal (Portugal), a noroeste, até Sevilha (Espanha), a sudeste.

Há 350 milhões de anos a actividade vulcânica submarina que ocorreu nesta região deu origem a importantes jazigos de sulfuretos maciços polimetálicos associados aos flancos de cones vulcânicos, na forma de pirites, mas também de calcopirites, blendas, galenas e cassiterites. A unidade geológica mais antiga da FPI é o chamado grupo Filito-Quartzítico, que engloba rochas sedimentares depositadas em meio marinho do Fameniano Médio ao Fameniano Superior. Sobre esta unidade foi depositado um Complexo Vulcano-Sedimentar constituído por rochas sedimentares (xistos siliciosos, xistos negros, jaspes e chertes) e por rochas vulcânicas (vulcanitos e lavas de composição riolítica, espilitos, diabases e rochas vulcanoclásticas). Esta unidade demonstra a ocorrência de actividade vulcânica no fundo do mar, há cerca de 352 a 330 milhões de anos atrás, entre o Fameniano Superior e o Viseano Superior.

A génese dos jazigos minerais da FPI está relacionada com a circulação de fluidos hidrotermais entre as rochas vulcânicas e sedimentares, as quais sofreram por isso processos físico-químicos de lixiviação e de troca iónica. Nos locais de descarga destes fluidos formaram-se, em ambiente marinho, massas de sulfuretos ricos em ferro, cobre, zinco, chumbo, prata e ouro. A riqueza destes depósitos conduziu a uma intensa actividade mineira na FPI.

Por último, sobrepondo-se ao Complexo Vulcano-Sedimentar, depositou-se em meio marinho uma sequência de sedimentos turbidíticos (grauvaques, siltitos, xistos e conglomerados), com vários quilómetros de espessura, que constitui o Grupo do Flysch do Baixo Alentejo, de idade pertencente ao Viséano Superior, há 340 a 330 milhões de anos (Pereira, 2006). A Figura 1 representa o mapa geológico da Faixa Piritosa Ibérica com implantação da localização de muitos dos principais depósitos de sulfuretos maciços conhecidos, quer em Portugal, quer em Espanha (elipses). As três principais unidades litoestratigráficas da FPI – Grupo Filito-Quartzítico (+ Grupo do Pulo do Lobo), Complexo Vulcano-Sedimentar e Grupo do Flysch do Baixo-Alentejo – encontram-se representadas pelas cores castanha, violeta e azul claro, respectivamente (Relvas et al., 2007).



Figura 1: Enquadramento Geológico da Faixa Piritosa Ibérica.

(Fonte: Relvas et al., 2007).

A Faixa Piritosa Ibérica (FPI) é, economicamente, uma das mais importantes províncias metalogénicas em que ocorrem Depósitos de Sulfuretos Maciços Vulcanogénicos (DSMV).

No seu conjunto, os minérios da Faixa Piritosa Ibérica (FPI) caracterizam-se pelas elevadas razões ferro/metais-base, o que implica teores relativamente baixos, na maioria dos depósitos. Os jazigos característicos da FPI possuem assim elevadas tonelagens mas são, em geral, fortemente piríticos com concentrações apenas localmente significativas de esfalerite, calcopirite e galena. O depósito-médio da FPI possui 30,1 Mton de sulfuretos maciços com 0,85% Cu, 1,13% Zn, 0,53% Pb, 38,5 g/t Ag e 0,8% Au. Não obstante, em alguns depósitos (Neves Corvo, Las Cruces e Rio Tinto), os teores em Cu, Zn, Au e, no caso de Neves Corvo, Sn, são muito superiores à média observada na província (Relvas et al., 2007). Em particular, o jazigo de Neves Corvo reveste-se de características geoquímicas de excepção quer no seio da FPI, onde se insere, quer no conjunto dos seus depósitos congéneres. O jazigo contém abundantes quantidades e elevadíssimos teores de estanho (mais de 300000 toneladas de estanho metálico e teores que ascendem a mais de 60% Sn) e a geoquímica dos seus minérios contrasta com a dos depósitos típicos da FPI, designadamente no que se refere, por exemplo, aos teores em cobre e às razões cobre/zinco características da província (Relvas et al., 2007).

Os jazigos da FPI começaram a ser explorados na passagem do Neolítico ao Calcolítico, desempenhando, desde então, com alguns hiatos, uma importância económica e até mesmo civilizacionalmente relevante, desde o Calcolítico ao fim da ocupação romana. Após uma fase inicial de exploração de metais preciosos e Cu, nas zonas supergénicas e de cementação, os jazigos foram explorados, a partir do século XX e até à década de 70, essencialmente para a produção de concentrados de pirite, destinados ao fabrico de ácido sulfúrico. Os Planos de Aproveitamento Integrado das Pirites (PAIP), dos sulfuretos polimetálicos, e o desenvolvimento tecnológico dos processos mineralúrgicos, por flutuação em espumas, processados nos últimos vinte anos, contribuíram para a modificação da estratégia industrial das empresas mineiras espanholas e portuguesas, as quais desenvolveram estudos para a resolução dos problemas de exploração e beneficiação, inerentes à obtenção de concentrados económicos dos metais de base (Relvas et al., 2007).



Figura 2: Minério numa galeria das minas de Neves Corvo.

(Fonte: www.panoramio.com).

A mina de Neves-Corvo tem actualmente duas lavarias em funcionamento: uma para a concentração do cobre com processos de moagem e de flutuação convencionais, tendo ainda em projecto para arranque em 2009, um novo circuito para a recuperação de valores de Cu e Zn no rejeitado, e outra lavaria para a concentração do Zn que resultou da reconversão da anterior lavaria de Sn, também por moagem e flutuação convencionais, tendo iniciado em 2008 a recuperação do Cu através da lavaria do Zn (Somincor, 2008).

O diagrama de beneficiação do minério de cobre da mina de Neves Corvo encontra-se representado na Figura 3. Genericamente, o minério quando sai da mina vem de uma britagem de fundo com um calibre inferior a 200 mm, a amostra fornecida pela Somincor foi retirada deste estágio. Depois deste estágio o minério vai para a britagem de superfície onde o calibre é reduzido até um tamanho máximo de 20 μm . Posteriormente, o minério vai para o processo de moagem nos quais o calibre é reduzido até 50 μm para seguir para o primeiro estágio de flutuação.

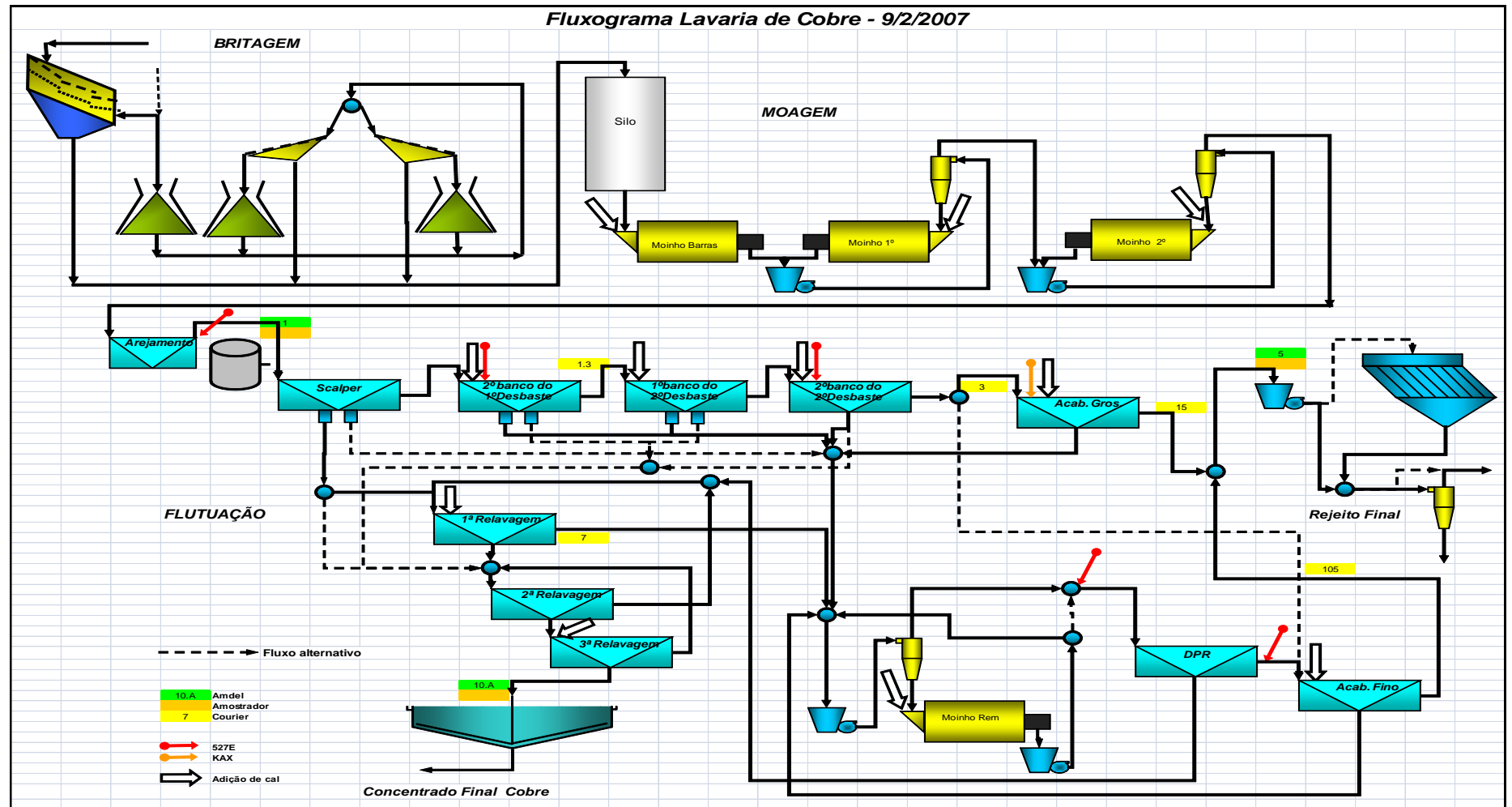


Figura 3: Diagrama da lavaria de cobre da mina de Neves Corvo (Fonte: Somincor).

3.1.1 Composição química

A amostra de minério a estudar foi analisada por fluorescência de Raios-X para determinar a sua composição química, nomeadamente o teor em cobre na alimentação. A análise foi realizada no analisador portátil de metais pesados por Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva, Innov-X System, do Centro de Investigação em Geo-Ambiente e Recursos (CIGAR), no Departamento de Engenharia de Minas. Foram feitas 3 análises ou leituras no aparelho de fluorescência de Raios-X.

Tabela 1: Análise química da amostra do minério a estudar.

Elemento analisado	Análise 1 (ppm)	Análise 2 (ppm)	Análise 3 (ppm)
Ca	6156	6155	6593
S	>10%	>10%	>10%
Ti	3832	3502	4803
Fe	>10%	>10%	>10%
Cu	45766	45854	46312
Zn	6664	6634	6799
As	2589	2594	2481
Se	114	113	119
Pb	1930	1853	2018
Rb	40	25	31
Sr	45	44	50
Zr	48	58	53
Ag	115	95	114
Sn	1892	1787	1812
Sb	403	477	381



Figura 4: Realização das leituras no aparelho de fluorescência de Raios-X.

3.1.2 Análise granulométrica

A amostra fornecida pela Somincor, retirada do produto da primeira britagem, foi moída antes de ser lixiviada, no moinho de discos do laboratório de Preparação de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas da FEUP, durante 30 segundos.

A análise granulométrica da amostra de minério (alimentação) usada nos três primeiros ensaios de lixiviação foi realizada no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG). Foram usados dois métodos instrumentais: a análise granulométrica de fracção arenosa ($> 250 \mu\text{m}$) por via seca em agitador de peneiros Retsch AS 200 e análise granulométrica da fracção fina ($< 250 \mu\text{m}$) por granulómetro laser Coulter Fraunhofer LS 130 (ver Boletim de Análise do INETI, Anexo A).

Tabela 2: Fração granulométrica do material (LNEG).

Tamanho da partícula (μm)	Peso total	
	(g)	(%)
< 250 (via húmida)	63,62	63,6
250 – 4000 (via seca)	36,4	36,4

Desta tabela podemos observar que a maior parte do material (63,6%) apresenta um calibre inferior a 250 μm . O restante material encontra-se na fracção granulométrica de 250 a 4000 μm . Observa-se também, pela curva granulométrica fornecida no boletim de análise do INETI (Anexo A), que 50% do material analisado se encontra abaixo do calibre de 34 μm .

Na Figura 5 encontra-se representada a cumulante apenas para os calibres inferiores a 250 μm , isto porque de 250 a 4000 μm os valores da respectiva distribuição granulométrica não foram fornecidos no boletim de análise feita no INETI apenas foram fornecidos valores para estes dois extremos (250 e 4000 μm), o que representado graficamente teria a forma de uma recta.

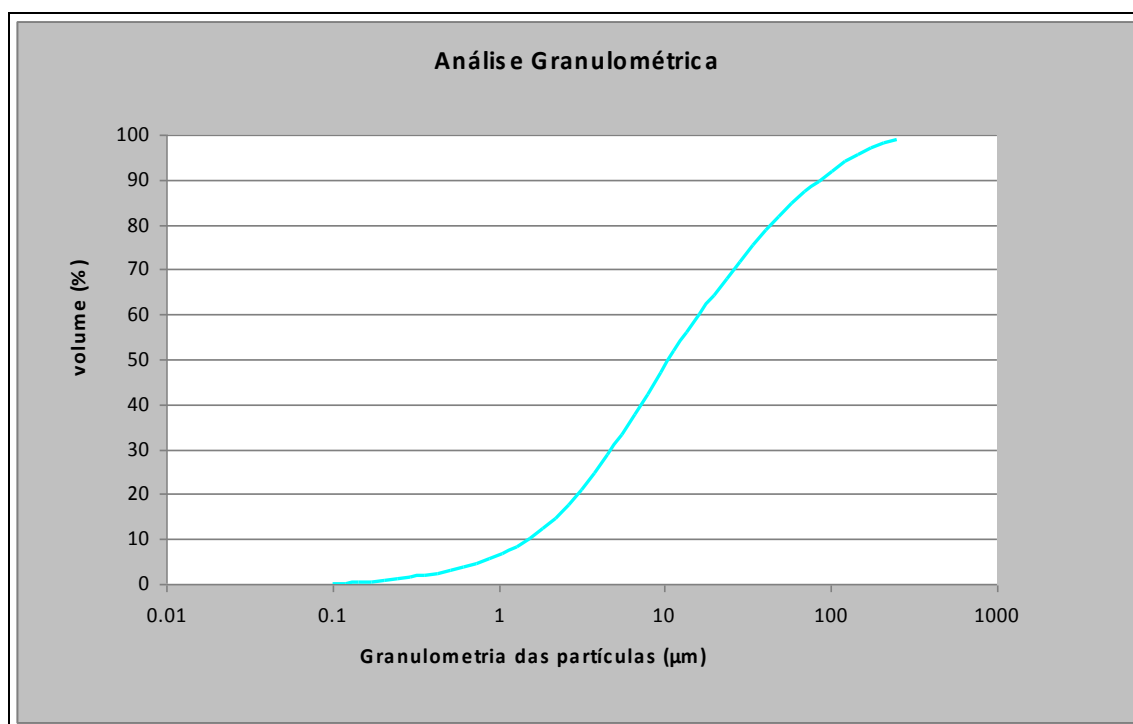


Figura 5: Análise granulométrica do minério de cobre usado na lixiviação (adaptado do boletim de análise do INETI).

Nesta representação, de apenas 63,6% da amostra total, verifica-se que 50% deste material é composto por partículas de calibre inferior a 10 μm .

3.1.3 Distribuição dos teores com os calibres

Foi feita uma nova análise granulométrica do minério a usar nos restantes ensaios de lixiviação (4 a 16) tendo-se obtido 7 classes granulométricas. Este minério corresponde a uma nova amostra retirada do mesmo local que a anterior, cedida novamente pela Somincor. A separação granulométrica foi feita por peneiração em agitador de peneiros Retsch LS 200, no Laboratório de Preparação de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas da FEUP. Cada classe granulométrica foi analisada por fluorescência de Raios-X para determinação da composição química de cada classe e assim definir a distribuição dos teores pelas respectivas classes granulométricas formadas.

Tabela 3: Distribuição dos teores por classes granulométricas no minério de cobre.

Calibre #	Calibre mm	Peso g	Peso %	Teor médio em Cu (3 leituras)
+12	+1,4	0	0	0
12/16	1,4/1,0	108,22	5	16766,5
16/20	1,0/0,853	219,76	9	21179,5
20/30	0,853/0,5	234,81	10	31742,0
30/50	0,5/0,394	526,13	23	35668,0
50/70	0,394/0,314	224,54	10	38542,0
70/100	0,314/0,152	289,23	12	55709,0
100/270	0,152/0,053	506,39	22	56419,5
-270	-0,053	217,47	9	54489,0
Total		2326,6	100	

Com os elementos desta tabela foi possível calcular a cumulante referente ao calibre de cada classe granulométrica e ao respectivo teor (Tabela 4).

Tabela 4: Cumulante de cada classe granulométrica e respectivo teor em Cu.

Limite inf. mm	Limite Sup. mm	Média Geométrica mm	Peso normalizado	Cumulante Superior	Teor Cu ppm	Metal ppm	Metal normalizado	Metal cumulante
1,400		1,4	0	0	0	0	0	0
1,000	1,400	1,183	0,05	0,05	16767	779,9	0,018539	0,018539
0,853	1,000	0,924	0,09	0,14	21180	2000,6	0,047555	0,066093
0,500	0,853	0,653	0,10	0,24	31742	3203,6	0,076151	0,142245
0,394	0,500	0,444	0,23	0,47	35668	8066,0	0,191734	0,333979
0,314	0,394	0,352	0,10	0,56	38542	3719,8	0,088421	0,422400
0,152	0,314	0,218	0,12	0,69	55709	6925,6	0,164625	0,587025
0,053	0,152	0,090	0,22	0,91	56420	12280,1	0,291905	0,878930
0,001	0,053	0,007	0,09	1	54489	5093,3	0,121070	1
Total			1			42068,8	1	

Na figura seguinte podemos observar o histograma da variação do teor em cada classe granulométrica. Verifica-se que a maior quantidade de metal encontra-se na fracção granulométrica mais fina ($< 100 \mu\text{m}$).

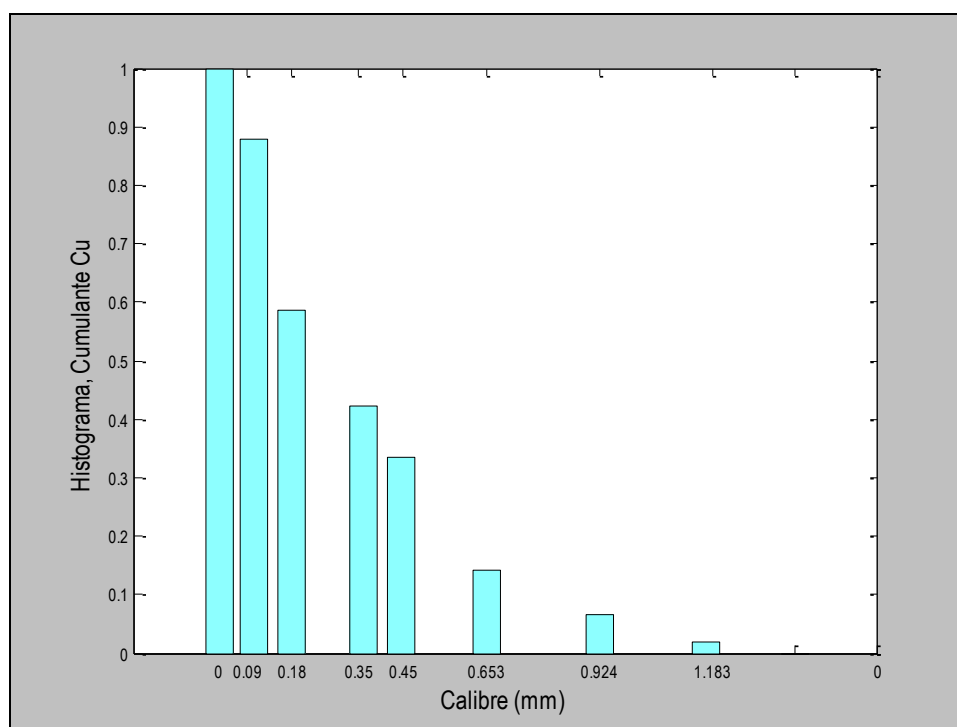


Figura 6: Cumulante da quantidade de metal (Cu) presente na amostra da alimentação.

Na Figura 7 podemos observar o histograma de material retido no peneiro referente a cada classe granulométrica. Verifica-se que grande parte do material que compõe a alimentação usada nos ensaios de lixiviação apresenta um calibre inferior a 0,45 mm.

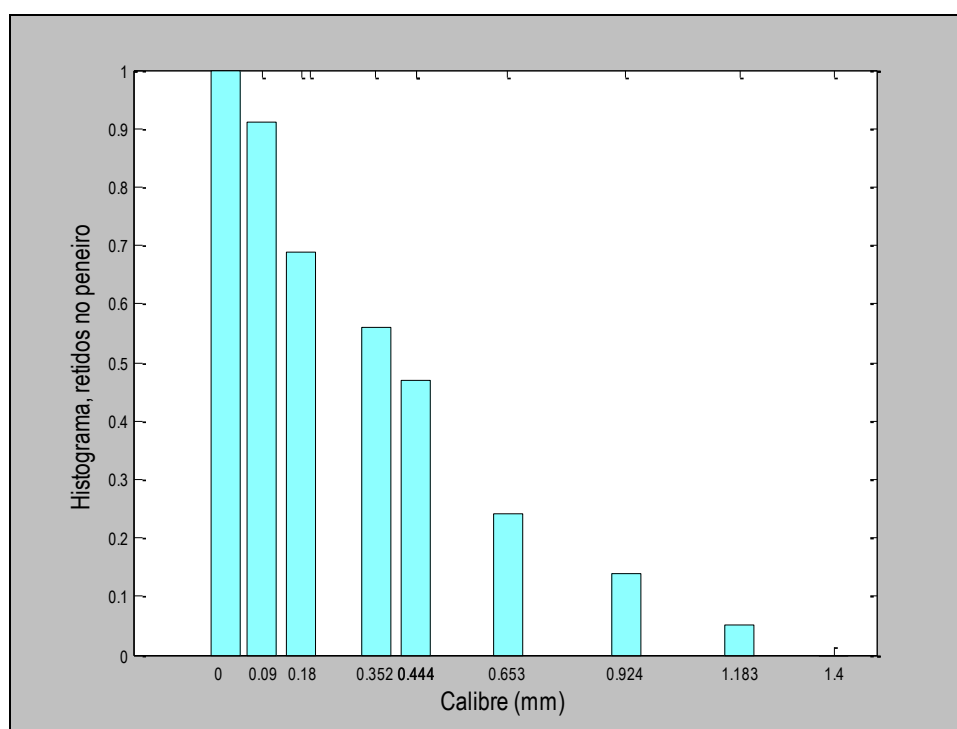


Figura 7: Cumulante do calibre do material na amostra de alimentação.

3.2 Preparação do ácido de Caro (H_2SO_5) a partir de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e ácido sulfúrico (H_2SO_4)

O ácido de Caro é o nome vulgar do ácido peroxomonossulfúrico (H_2SO_5), foi preparado pela primeira vez em 1898 a partir da hidrólise do perdisulfato, pelo químico Alemão Heinrich Caro (desde facto resulta a sua designação).

A preparação do ácido de Caro foi baseada no método estabelecido pela INTEROX (1981). Consiste na mistura de peróxido de hidrogénio concentrado com ácido sulfúrico igualmente concentrado, segundo a reacção representada pela equação (3.1).



Esta mistura não permite obter ácido puro, obtendo-se antes uma mistura de ácido de Caro (H_2SO_5) com ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido dissulfúrico (H_2SO_8), peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e água. A reacção é fortemente exotérmica devendo o calor gerado ser libertado por arrefecimento através da utilização de um banho de gelo de forma a não exceder os 15°C (Figura 8).

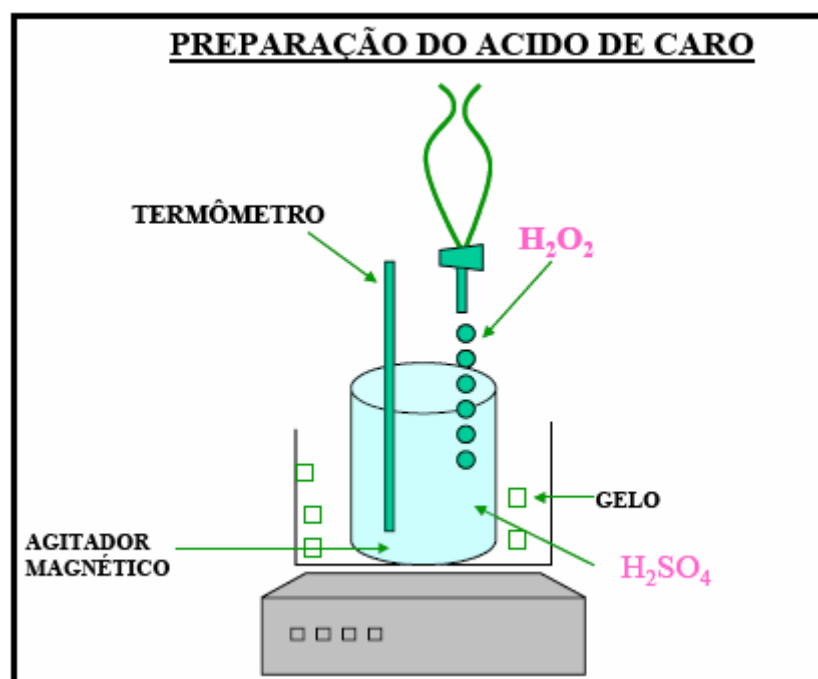


Figura 8: Preparação do ácido de Caro em laboratório (Bellido, 2003).

O ácido de Caro preparado no laboratório para esta dissertação teve a razão molar de 1,5. As proporções e as concentrações dos reagentes para a obtenção da solução de ácido de Caro encontram-se representadas na Tabela 5.

Tabela 5: Quantidades necessárias na preparação de 100 g de ácido de Caro.

	Volume (mL)	Massa Volúmica (kg/dm ³)	Massa (g)	Razão Molar
H ₂ SO ₄ a 97%	133,2	1,286	244,6	1,5
H ₂ O ₂ a 70%	44	1,837	56,63	1
Total	177,2	-	300,23	-

A composição previsível resultante da mistura dos reagentes nestas quantidades encontra-se representada na tabela seguinte.

Tabela 6: Composição da mistura na preparação de 100 g de ácido de Caro.

Componente	H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₅
Composição previsível (%)	11,1	35,1	33,2
Quantidade (g)	33,4	105,7	100

3.2.1 Material e reagentes necessários

Segundo os procedimentos da Solvay-Interlox, para a preparação da solução de ácido de Caro é necessário o seguinte material:

- Reactor de vidro;
- Agitador;
- Termómetro de álcool;
- Ampola de decantação;
- Matrizes;
- Gobelés;
- Tina para banho de gelo/sal;
- Rolhas de vidro;
- Rolha de borracha.

Os reagentes envolvidos são apenas ácido sulfúrico concentrado a 97% (Merck) com densidade $d = 1,84$ e peróxido de hidrogénio concentrado a 70% (Solvay).

3.2.2 Procedimento

A preparação da solução segue as seguintes etapas:

- Lavar o material de vidro com ácido nítrico;
- Passar abundantemente por água destilada até remover todos os vestígios de ácido nítrico e secar em estufa;
- Preparar o banho de gelo/sal (-15°C aproximadamente);
- Depois de bem seco, preparar o material (reactor, haste de agitação, agitador, termómetro e rolhas de vidro) como representado na Figura 8 e colocá-lo no banho de gelo/sal;
- Proceder à pesagem da quantidade apropriada de ácido sulfúrico (utilizar uma proveta para fazer a transferência);
- Pesar a quantidade de peróxido de hidrogénio;

- Colocar a ampola de decantação na entrada do reactor que lhe está destinada;
- Ligar o agitador e permitir o arrefecimento do ácido até 5° C;
- Com o ácido a 5°C adicionar lentamente o peróxido de hidrogénio de forma a evitar temperaturas superiores a 15° C;
- Terminada a adição de peróxido de hidrogénio, deixar arrefecer o ácido de Caro até à temperatura do banho e mantê-lo a essa temperatura até posterior diluição.

A composição do ácido é avaliada segundo o procedimento “Avaliação das espécies Peróxido no ácido de Caro”, descrito na secção 3.4 (INTEROX, 1991).

Qualquer desperdício de ácido de Caro deve ser abundantemente diluído com água antes de rejeitar. Depois de usado o material de vidro deve ser imediatamente lavado.

3.3 Diluição do ácido de Caro (H_2SO_5) a 10%

O ácido de Caro nestas condições de preparação é muito reactivo pelo que, e para evitar acidentes, foi diluído com água desmineralizada respeitando as regras seguidas para a sua preparação sugeridas pela INTEROX (1981).

O material e reagentes necessários bem como o procedimento da diluição são descritos nas subsecções seguintes. A figura seguinte representa a diluição do ácido de Caro em laboratório.

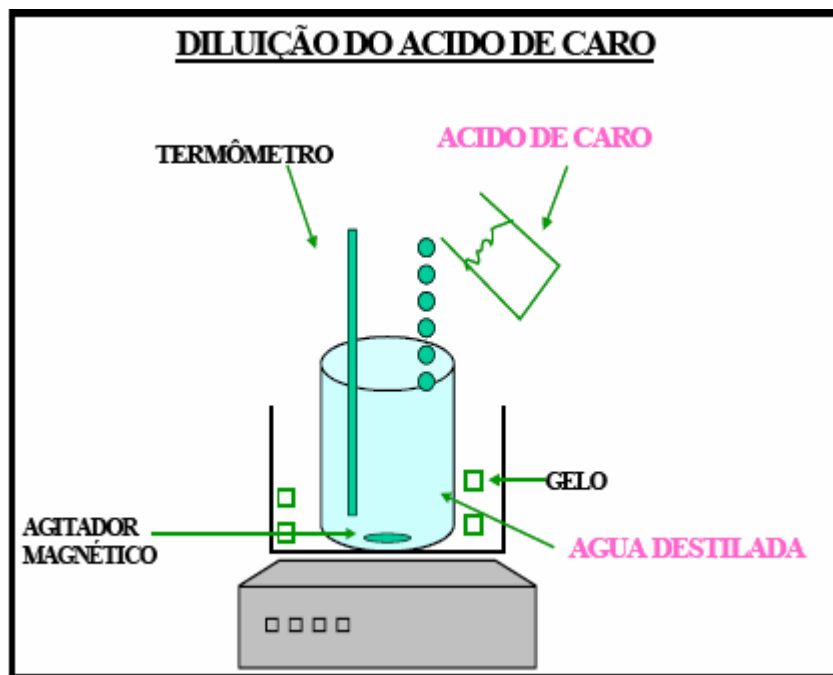


Figura 9: Diluição do ácido de Caro no laboratório (Bellido, 2003).

3.3.1 Material e reagentes necessários

Para a diluição do ácido de Caro é necessário o seguinte material:

- 2 Gobelés;
- Termómetro de álcool;
- Provetas ou gobelés graduados;
- Agitador.

Como reagentes apenas são necessários o ácido de Caro e água desmineralizada.

3.2.3 Procedimento

A diluição do ácido de Caro a 10% segue as seguintes etapas:

- Lavar o material de vidro com ácido nítrico;
- Passar abundantemente por água destilada até remover todos os vestígios de ácido nítrico e secar em estufa;
- Transferir para copo de precipitação a quantidade de ácido de Caro que se pretende diluir;
- Calcular a quantidade de água necessária para preparar a solução H_2SO_5 a 10%;
- Colocar o volume necessário de água (previamente calculado) num gobelé de precipitação de tamanho apropriado e arrefecer à temperatura de 5°C ;
- Com agitação e arrefecimento adicionar lentamente o ácido de Caro concentrado à água destilada;
- Após a preparação da solução diluída manter a solução em agitação durante 10 minutos para garantir a total homogeneização;
- Armazenar a solução de ácido de Caro (H_2SO_5 a 10%) num recipiente de vidro com rolha de fecho não hermético e no intervalo de temperatura de 0 a 10°C .

3.4 Método analítico para aferição das espécies Peróxidas no ácido de Caro

Foram aferidas as concentrações das espécies: peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e dos ácidos de Caro (H_2SO_5) e perdisulfúrico ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) presentes na mistura preparada.

O procedimento consiste no seguinte: o ácido peroxomonossulfúrico (H_2SO_5) reage com o óxido arsenioso (As_2O_3) e o peróxido de hidrogénio (H_2O_2) presente será titulado com sulfato de

cério ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) a 0°C . O excesso de óxido arsenioso (As_2O_3) é titulado com sulfato de cério ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) na presença de ácido ósmico como catalisador. Finalmente o ácido perdisulfúrico ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) reage com óxido arsenioso (As_2O_3) a 100°C na presença de dióxido de carbono (CO_2) e o excesso de óxido arsenioso (As_2O_3) é titulado com sulfato de cério ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$). Na Tabela 7 estão representados os valores para a diluição do ácido de Caro a 10%.

Tabela 7: Diluição do ácido de Caro a 10 % (INTEROX, 1981).

Massa total (g)	% H_2SO_5 na produção	Água requerida (g)	% H_2SO_5 diluído
1000	33,2	698,8	10

No processo de diluição de ácido de Caro a temperatura não deve exceder os 30°C , para evitar a sua decomposição. No caso de ocorrer uma elevação da temperatura da solução acima deste valor, sugere-se o seu resfriamento.

3.4.1 Precauções/Advertências

Devem ser calçadas luvas e devem ser usados óculos de protecção na execução deste método. O óxido arsenioso (As_2O_3) e o ácido ósmico são tóxicos devendo por isso utilizar-se pompets ou pipetas com êmbolo para medição de volumes destas soluções.

Enquanto se prepara o ensaio, o balão volumétrico deve ser mantido no banho de gelo/sal para evitar a decomposição do ácido. Qualquer derrame ou mesmo salpico de ácido de Caro tem de ser imediatamente diluído com quantidade abundante de água.

3.4.2 Reagentes/soluções

- Solução de sulfato de cério ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) (0,1 N): pesar 8,303 g de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ adicionar 250 ml de (H_2SO_4) 1:1 e agitar. Adicionar água desionizada até dissolução total. Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1000 ml. Deixar arrefecer. Levar o volume ao traço.
- Solução de sulfato de cério ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) (0,05 N): pesar 4,1514 g de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ adicionar 250 ml de (H_2SO_4) 1:1 e agitar. Adicionar água desionizada até dissolução total. Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1000 ml. Deixar arrefecer. Levar o volume ao traço.

- Ácido sulfúrico concentrado a 97% com densidade (d) = 1,84;
- Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (1+9): num gobelé adicionar 900 ml de água desmineralizada. Adicionar lentamente 100 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 97% com agitação.
- Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (5 g/l): num gobelé adicionar 1 L de água desmineralizada. Adicionar lentamente 3 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 97% com agitação.
- Aparas de mármore;
- Solução de óxido arsenioso (As_2O_3) (0,1 N): dissolver 9,8922 g de trióxido de arsénio (As_2O_3) em 250 mL de água desmineralizada à qual foi previamente adicionado 5 g de hidróxido de sódio (NaOH). Acidificar a solução com 35 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (1+9) e diluir a 2 L em balão volumétrico.
- Solução de ácido ósmico (0,01 M em H_2SO_4): dissolver 0,20g de tetróxido de ósmico (O_4SO_4) em 80 mL da solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (5 g/L).
- Solução de indicador ferroína: dissolver 0,174 g de sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) em 25 mL de água desmineralizada. Adicionar 0,371 g de 1,10-fenantrolina monohidratada ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$) à solução e agitar até dissolução completa.

3.4.3 Procedimento

O procedimento segue as seguintes etapas:

- Retirar o recipiente do banho de gelo e deixá-lo atingir a temperatura ambiente.
- Colocar em matraz de 650 mL, 50 mL de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (1+9), colocar 2 ou 3 gotas de indicador ferroína, adicionar gota a gota a solução de sulfato de cério até viragem de laranja para azul. Usando uma pipeta com pompete adicionar 50 mL de solução de óxido arsenioso 0,1 N. Agitar bem.
- Colocar o matraz sobre uma balança com aproximação à milésima. Após tarar a balança e com o auxílio de uma pipeta transfere-se o ácido de Caro, do balão volumétrico para o matraz, até perfazer a quantidade apropriada. O ácido de Caro é muito higroscópico (absorve água com muita facilidade). As amostras a analisar devem ser pesadas imediatamente antes do ensaio.

- Imediatamente a seguir titular a solução com sulfato de cério 0,05 N até viragem do indicador de laranja para azul. Considerar este valor como o valor A (mL).
- Adicionar 6 gotas de ácido ósmico 0,01 M e titular com sulfato de cério 0,1 N até viragem para azul. Considerar este como o valor B (mL).
- Adicionar mais 6 mL de óxido arsenioso 0,1 N. Adicionar 15 mL de ácido sulfúrico 97% e duas a 3 aparas de mármore e ferver durante 6 a 8 minutos numa hotte. Deixar arrefecer até temperatura ambiente. Diluir com água desmineralizada até cerca de 400 mL. Adicionar mais 2 gotas de indicador ferroína e 6 gotas de ácido ósmico 0,01 M. Titular com solução sulfato de cério 0,1 N até viragem do indicador. Considerar este como o valor C (mL).
- Para outro matraz de 650 mL, adicionar usando uma pipeta com pompete 50 mL de solução óxido arsenioso (0,1 N) a 50 mL de solução de ácido sulfúrico (1+9). Adicionar duas ou três gotas de ferroína e seis gotas de ácido ósmico 0,01 M. Titular com solução sulfato de cério 0,1 N até viragem do indicador para azul. Considerar este como o valor D (mL).

3.5 Padronização do titulante sulfato de cério ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) (0,1 N)

Num gobelé de 250 mL pipetar 20 mL da solução de óxido arsenioso (As_2O_3) (0,1 N). Diluir com água desmineralizada até cerca de 100 mL. Adicionar duas gotas de indicador e titular a solução de sulfato de cério ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) (0,1 N) até obtenção da cor azul.

3.6 Padronização do titulante sulfato de cério ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) (0,05 N)

Para gobelé de 250 mL pipetar 10 mL da solução de óxido arsenioso (As_2O_3) (0,1 N). Diluir com água desmineralizada até cerca de 100 mL. Adicionar duas gotas de indicador e titular a solução de sulfato de cério ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) (0,05 N) até obtenção da cor azul.

3.7 Cálculos

A quantidade cada espécie química presente na solução é calculada pelas seguintes expressões, conforme sugerido pela INTEROX (1981).

Quantidade de Peróxido de Hidrogénio (na forma H_2O_2):

$$[H_2O_2] = \frac{A \times N2 \times 1,701}{W} \% w / w \quad (3.2)$$

Quantidade de ácido Peroxomonossulfúrico (na forma H_2SO_5):

$$[H_2SO_5] = \frac{(D - B) \times N1 \times 5,704}{W} \% w / w \quad (3.3)$$

Quantidade de ácido Perdisulfúrico (na forma $H_2S_2O_8$):

$$[H_2S_2O_8] = \frac{\left(\frac{D}{5} - C\right) \times N1 \times 9,714}{W} \% w / w \quad (3.4)$$

Sendo: N1 a normalidade de solução de sulfato de cério ($Ce(SO_4)_2$) (0,1N) e N2 a normalidade de solução de sulfato de cério ($Ce(SO_4)_2$) (0,05N).

Na Tabela 8 encontram-se representadas as quantidades calculadas de cada espécie química.

Tabela 8: Quantidade presente de cada espécie química.

Reagentes % w/w	Composição % w/w		
	$H_2S_2O_8$	H_2O_2	H_2SO_5
	9,86	3,81	43,44

3.8 Descrição dos ensaios realizados

No plano de trabalhos inicial estava previsto a elaboração de um plano factorial de ensaios de lixiviação do minério pelo ácido de Caro tendo como variáveis principais: i) Temperatura; ii) Tempo de lixiviação; iii) Quantidade de H_2SO_5 ; iv) Relação L/S e v) Eventual adição de Fe^{3+} .

Pretendíamos com o plano factorial de ensaios determinar a influência ou efeito de cada variável independente sobre a variável ou variáveis dependentes, ou seja, se para uma série de experiências realizadas (ensaios de lixiviação) considerarmos como variáveis experimentais a temperatura, a granulometria, a concentração do reagente, etc., seria então possível analisar a sua influência no rendimento.

O plano factorial permitiria assim desenvolver um modelo matemático reduzindo estatisticamente os resultados a uma função de regressão tipo polinomial relacionando as respostas com as variáveis independentes seleccionadas.

Como no decorrer dos ensaios experimentais surgiram várias dificuldades, nomeadamente, uma filtração do bolo muito demorada, avarias do equipamento (isomanta), tempos longos de preparação do ácido, etc., optamos por fazer ensaios exploratórios utilizando uma estratégia empírica adaptativa.

No plano de ensaios, foram feitos 16 ensaios de lixiviação variando alguns dos parâmetros inicialmente previstos. O procedimento experimental foi o mesmo em todos os ensaios realizados: misturar 150 g de amostra com ácido de Caro e água desmineralizada em quantidades pré-definidas, num reactor de 500 mL aquecendo-o acima de 70° C, com agitação constante de 35 rpm no agitador mecânico Heidolph RZR 1. As condições de cada ensaio encontram-se descritas na Tabela 9.

Estes reactores foram colocados numa manta térmica nos ensaios de lixiviação 1, 2 e 3, e os restantes foram colocados em Banho-Maria, com agitador de forma a manter a temperatura pretendida estável. Ao fim do tempo de residência estabelecido em cada ensaio, procedeu-se à filtração do bolo, removendo o licor impregnado, seguida de uma lavagem do bolo com água acidificada. O resíduo sólido resultante foi seco em estufa e analisado posteriormente por Fluorescência de Raios-X.

Realizaram-se três ensaios de lixiviação em dois estágios, lixiviação bi-etápica, aumentando-se a quantidade de ácido a adicionar na segunda fase destes ensaios, mantendo-se as restantes variáveis constantes em ambas as fases.

No ensaio 15 optou-se pela digestão ácida adicionando apenas o ácido de Caro ao minério sem qualquer adição de água na primeira fase, colocando na estufa a 40°C durante 24 h. Na segunda fase deste ensaio o minério foi submetido à lixiviação nas mesmas condições dos restantes ensaios.

O ensaio 16 foi realizado após se ter verificado a existência de uma correlação inversa com a temperatura. Este ensaio foi realizado nas mesmas condições dos anteriores excepto para a temperatura, cujo valor se pretendia que fosse à temperatura ambiente, para verificar se existia realmente uma correlação inversa entre esta condição operatória e o rendimento do processo.

Cada um dos ensaios é descrito nas alíneas seguintes e as respectivas condições operatórias encontram-se descritas na Tabela 9.

(A) Lixiviação 1

Neste ensaio, colocou-se o reactor numa manta eléctrica. Num dos orifícios do reactor colocou-se um condensador, para evitar perdas da fase líquida por evaporação, e o agitador num dos outros orifícios (Figura 10).

O minério lixiviado corresponde à fracção inferior a 200 malhas, lixiviado durante 24h. Após este período procedeu-se à filtração do licor. Foram ainda realizadas duas lavagens do bolo com 200 ml de uma solução de ácido sulfúrico a pH próximo de 2 para que o cobre existente na solução líquida não fosse readsorvido.

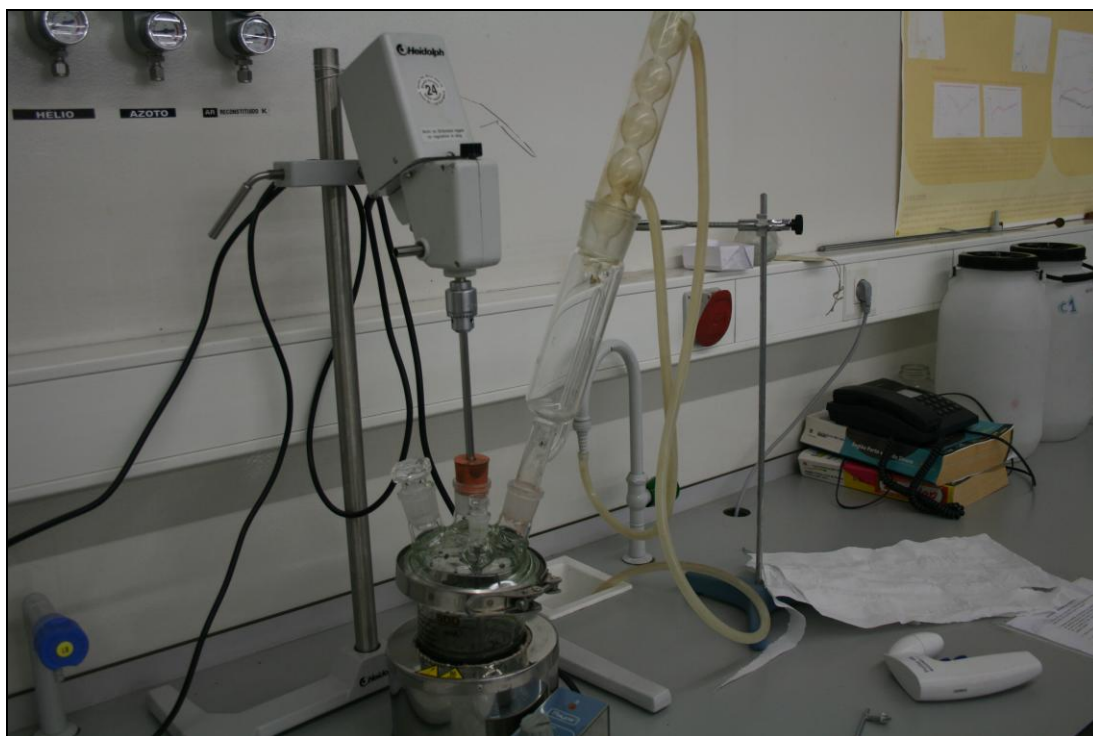


Figura 10: Dispositivo experimental.

(B) Lixiviação 2

No segundo ensaio de lixiviação a gama granulométrica utilizada corresponde à fracção entre 50 e 200 #; o objectivo da variação da granulometria foi conseguir uma filtração menos demorada. Procedeu-se de igual forma à filtração e lavagem do bolo.

(C) Lixiviação 3

Neste ensaio de lixiviação alterou-se a relação líquido/sólido (L/S) relativamente aos ensaios 1 e 2; aumentou-se a quantidade de ácido de Caro adicionado, bem como a quantidade de água desmineralizada.

(D) Lixiviação 5

Neste ensaio de lixiviação usou-se o lote granulométrico entre 70 e 270 #, aumentou-se a quantidade de ácido de Caro, diminuiu-se a quantidade de água desmineralizada e aumentou-se o tempo de residência para 48 h. Alterou-se também o sistema de aquecimento, utilizou-se o Banho-Maria para aquecer o reactor como mostrado na Figura 11, conseguindo-se, assim manter a temperatura pretendida estável.

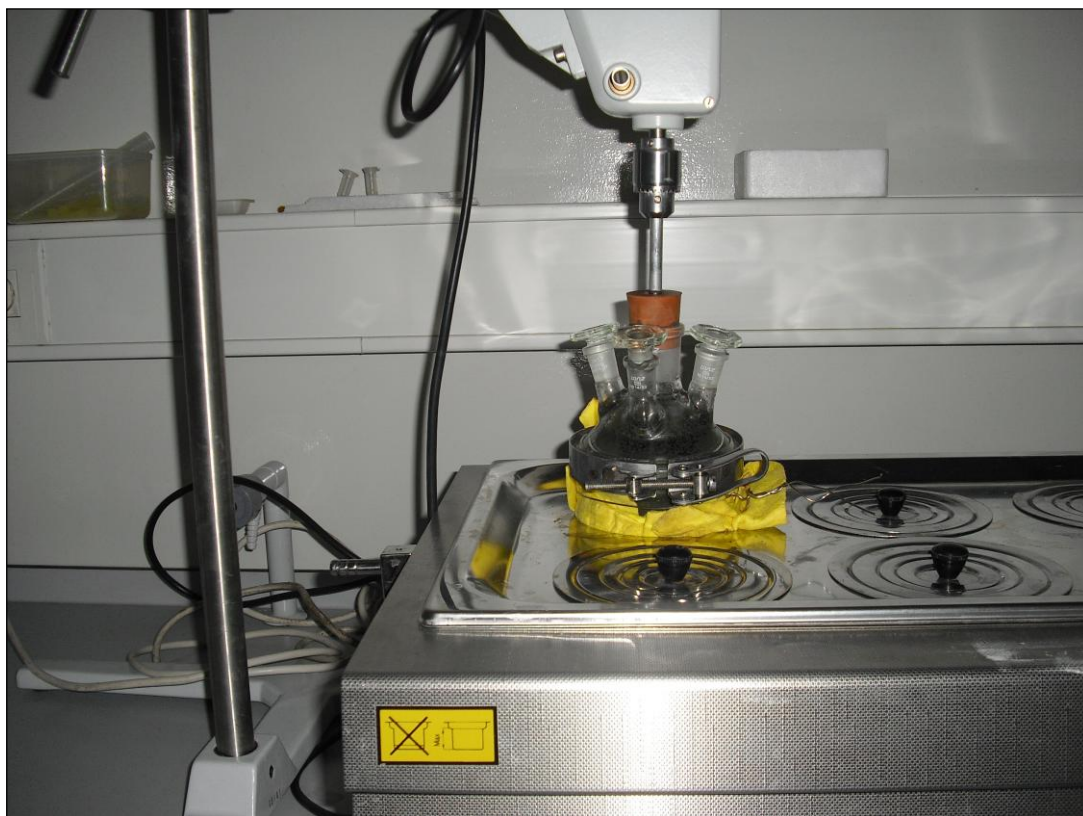


Figura 11: Representação do Banho-Maria.

(E) Lixiviação 6

As condições deste ensaio mantiveram-se iguais ao anterior aumentando-se apenas o tempo de residência para 72 h.

(F) Lixiviação 7

Neste ensaio variou-se quer o tempo de residência (lixiviação durante 96h) quer a temperatura (diminui para 75°C).

(G) Lixiviação 8/9

Os ensaios 8/9 correspondem a uma lixiviação bi-etápica. Na primeira etapa diminuiu-se a relação L/S para 2, diminui-se a quantidade de ácido de Caro para 150 g, e aumentou-se a quantidade de água desmineralizada para 150 g. Na segunda etapa, em relação à primeira, aumentou-se a quantidade de ácido de Caro para 180 g e diminui-se a quantidade de água desmineralizada para 120 g. O tempo de residência total manteve-se em relação ao ensaio 7, mas com a duração de 48 h por cada etapa.

(H) Lixiviação 11

No décimo primeiro ensaio mantiveram-se as condições da lixiviação 7 alterando-se apenas o tempo de residência para 72 h.

(I) Lixiviação 12

Nesta lixiviação o tempo de residência aumentou-se para 96 h, mantendo-se as restantes condições iguais às da lixiviação 7.

(J) Lixiviação 13

Este ensaio corresponde a uma lixiviação bi-etápica, a relação L/S diminui para 1,5 e o tempo de residência para 24 h em cada uma das etapas. Na primeira etapa a quantidade de ácido de Caro utilizado foi 105 g e a quantidade de água 120 g. Na segunda etapa aumentou-se a quantidade de ácido para 180 g e de água para 120 g.

(K) Lixiviação 14

As condições utilizadas nesta lixiviação são exactamente iguais às da lixiviação anterior, diferindo apenas a granulometria do minério, utilizou-se toda a gama granulométrica presente na amostra preparada inicialmente cujo calibre se encontra abaixo de 12 #.

(L) Lixiviação 15

O ensaio de lixiviação 15 sofreu uma alteração em relação a todos os anteriores. Foi feita uma digestão ácida do minério utilizando-se uma relação L/S de 0,3 com a adição de 45 g de ácido de Caro, durante 24 h a 40°C. Após a digestão ácida adicionou-se 60 g de água desmineralizada e 180 g de ácido de Caro de forma a obter uma relação L/S = 1,6. A lixiviação decorreu durante 48 h a uma temperatura de 80°C.

(M) Lixiviação 16

Este ensaio de lixiviação foi realizado nas mesmas condições operatórias do ensaio 7 mas sem qualquer aquecimento adicional. O ensaio decorreu à temperatura de 28°C, sendo esta temperatura apenas o resultado do calor da própria reacção.

3.9 Resultados obtidos nos ensaios

Analizou-se o teor em Cu no resíduo resultante de cada ensaio com o analisador portátil de metais pesados por Fluorescência de Raios-X, os resultados estão representados na Tabela 9. Fez-se ainda uma análise relativamente ao zinco para cada um dos ensaios (Tabela 9).

No ensaio 1 o rendimento da operação (calculado pela diferença entre a concentração na alimentação e a concentração no resíduo a dividir pela concentração na alimentação) foi de 15% de cobre. No ensaio 2 o rendimento obtido foi ligeiramente superior (26%).

Nos ensaios 3 e 5 obteve-se o mesmo rendimento aproximadamente 34% em cobre. O rendimento obtido no ensaio 6 foi de 16,29% em Cu, tendo diminuído ligeiramente em relação aos ensaios 3 e 5.

No ensaio 7, o rendimento sofreu um aumento significativo em relação a todos os anteriores, obteve-se um rendimento de 69% para o Cu.

O rendimento da lixiviação 8/9 foi de 72%, sendo este o melhor resultado obtido de todos os ensaios experimentais.

A partir do ensaio de lixiviação 11 até ao ensaio 14 os rendimentos foram muito inferiores aos obtidos nos ensaios 7 e 8/9.

No ensaio 15 verifica-se uma melhoria no rendimento para 66,51%, não sendo, no entanto, um rendimento tão significativo como o dos ensaios 7 e 8/9.

Posteriormente foi realizado mais um ensaio (16) onde foram reproduzidas as mesmas condições operatórias do ensaio 7 excepto para a temperatura. Neste ensaio optou-se por não

aquecer o reactor, pretendendo-se que a reacção decorresse à temperatura ambiente. Contudo, devido ao calor da reacção, a temperatura manteve-se constantemente a 28°C. Apesar de tudo, o rendimento obtido não foi muito significativo, não indo além de 33%.

Nos ensaios bi-etápicos verifica-se uma diminuição do rendimento com a diminuição do tempo de residência e também com a diminuição da relação L/S. Do ensaio de lixiviação 13 para o ensaio de lixiviação 14 apenas se alterou a granulometria do material, verificando-se assim um aumento do rendimento.

No ensaio 15 o minério foi submetido a uma digestão com uma relação líquido/sólido 0,3 durante 24 h a 40°C, após as 24 h o minério foi submetido a uma lixiviação com relação L/S de 1,6 durante 48 h a 80°C.

O ensaio 16 foi feito posteriormente a todos os outros ensaios após se ter verificado uma correlação inversa de todos os parâmetros com a temperatura. Este ensaio foi realizado a 28°C, obteve-se com este ensaio um rendimento relativamente baixo (26,17%) contrariando assim o facto de a correlação ser inversa em relação a todas as variáveis como se pode verificar na Tabela 13

Os rendimentos obtidos para a dissolução do zinco são quase todos proporcionais aos rendimentos obtidos para a dissolução do cobre, excepto para os ensaios que a seguir descrevemos.

Na comparação entre o ensaio 1 e o ensaio 2, em que apenas se alterou a granulometria como condição operatória, verifica-se uma diminuição no rendimento relativamente ao zinco.

Nos resultados apresentados na Tabela 9 verifica-se que a recuperação em cobre aumenta para uma granulometria mais grosseira.

Comparando o ensaio 7 com o ensaio 11, em que apenas se altera o tempo de residência, verifica-se que temos uma diminuição na recuperação do cobre e um aumento na recuperação do zinco.

Podemos também constatar que a recuperação relativamente ao zinco no ensaio 3 é inferior à recuperação obtida para o cobre nesse mesmo ensaio.

Tabela 9: Resultados obtidos nos ensaios experimentais.

Ensaio	1	2	3	5	6	7	8/ 9		11	12	13		14		15		16
							Bi-etápico				Bi-etápico		Bi-etápico		Digestão	Lixiv	
Teor médio da alimentação (ppm)	45977	45723	45723	41412	41412	41412	41412		41412	41412	41412		45977,3		41412		36035,3
Granulometria, (#)	< 200	50-200	50-200	70-270	70-270	70-270	70-270		70-270	70-270	70-270		< 12		70-270		< 12
Massa amostra, g	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Relação L/S	1,2	1,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2	2	2,2	2,2	1,5	1,5	2,2	1,5	1,5	0,3	2,2
Massa líquido, g	180	180	330	330	330	330	300	300	330	330	225	225	330	225	225	45	330
Quant. H ₂ SO ₅ , g/kg	80	80	100	180	180	180	100	120	180	180	80	120	180	80	120	30	180
H ₂ SO ₅ , g	12	12	15	27	27	27	15	18	27	27	12	18	27	12	18	4,5	27
Conc. H ₂ SO ₅ , w/w	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Massa sol. H ₂ SO ₅ , g	120	120	150	270	270	270	150	180	270	270	120	180	270	120	180	45	270
Massa de água, g	60	60	180	60	60	60	150	120	60	60	105	45	60	105	45	0	60
Conc. H ₂ SO ₅ , %	6,67	6,67	4,55	8,18	8,18	8,18	5	6	8,18	8,18	5,33	8	8,18	5,33	8	10	8,18
Temperatura, °C	90	90	90	90	90	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	40	28
Tempo residência, h	24	24	24	48	72	96	48	48	72	120	24	24	96	24	24	24	24
Teor médio no Resíduo (ppm)	38970	33902	30313	27251	34667	12885	11694		20624	33589	33451		29339		13870		26604
Rendimento Cu (%)	15,24	25,85	33,70	34,20	16,29	68,89	71,76		50,20	18,89	19,23		36,19		66,51		26,17
Rendimento Zn (%)	31,03	28,72	30,66	77,35	61,88	78,06	83,68		82,27	47,15	74,82		45,95		83,57		31,48

Os licores resultantes de cada ensaio foram ainda analisados pelo INETI por espectrometria de absorção em chama. Estes resultados encontram-se representados na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados obtidos nos licores de lixiviação.

Ensaio	Concentração nos licores (%)	
	Cu	Zn
1	na	na
2	0,22	na
3	0,50	na
5	0,16	0,18
6	0,23	0,18
7	0,65	0,19
8/9 (ensaio bi-etápico, 2. ^a fase)	0,71	0,18
11	0,24	0,18
12	0,55	0,24
13 (ensaio bi-etápico, 1. ^a fase)	0,12	0,16
13 (ensaio bi-etápico, 2. ^a fase)	0,21	0,24
14 (ensaio bi-etápico, 1. ^a fase)	0,12	0,10
14 (ensaio bi-etápico, 2. ^a fase)	0,24	0,14
15	0,49	0,24
16	0,027	0,059

Os valores obtidos nos licores de cada ensaio são bastante inferiores aos valores medidos nos respectivos resíduos sólidos. Estes valores podem resultar do facto da fracção de licor enviada para análise não corresponder à totalidade do licor lixiviado, além de também terem ocorrido perdas do licor por evaporação durante o processo de lixiviação e na fase de filtração. Por este motivo optou-se por calcular a recuperação com base na concentração em Cu e em Zn presentes no resíduo sólido.

Capítulo 4

Interpretação dos resultados obtidos nos ensaios

4.1 Resultados e Discussão

Tentou-se interpretar em que medida a variação de cada uma das variáveis consideradas importantes condicionaria o rendimento do processo relativamente ao Cu. Para tal, foi feita uma análise variável a variável com a respectiva interpretação. Não se considerou nesta análise a quantidade de ácido adicionada, uma vez que esta condição operatória resulta da relação L/S considerada.

Foi feita ainda uma análise da correlação entre as diferentes condições operatórias usadas e o respectivo rendimento obtido.

4.1.1 Efeito da Granulometria

Foi feita uma análise do efeito da variação do calibre na dissolução do cobre do minério de Neves-Corvo para as fracções granulométricas -200 #, 50/200 #, 70/270 # e 12/0 #. As condições operatórias e, conseqüentemente os resultados, apenas permitiram a interpretação da possível influência da variação desta condição com o rendimento do processo, nos ensaios 1 e 2 (rosa na Figura 12) e nos ensaios 13 e 14 (rosa na Figura 12), uma vez que nestes ensaios, a granulometria foi a única variável do processo de lixiviação. Na Tabela 11 e na Figura 12 encontram-se representados estes resultados sintetizados.

Tabela 11: Rendimento em Cu do processo em função da granulometria.

Ensaio	Granulometria (#)	Granulometria (mm)	Rendimento (%)
1	< 200	< 0,074	15,24
2	50-200	0,074-0,297	25,85
3	50-200	0,074-0,297	33,70
5	70-270	0,074-0,210	34,20
6	70-270	0,074-0,210	16,29
7	70-270	0,074-0,210	68,89
8/9	70-270	0,074-0,210	71,76
11	70-270	0,074-0,210	50,20
12	70-270	0,074-0,210	18,89
13	70-270	0,074-0,210	19,23
14	< 12	< 1,68	36,19
15	70-270	0,074-0,210	66,51
16	< 12	< 1,68	26,17

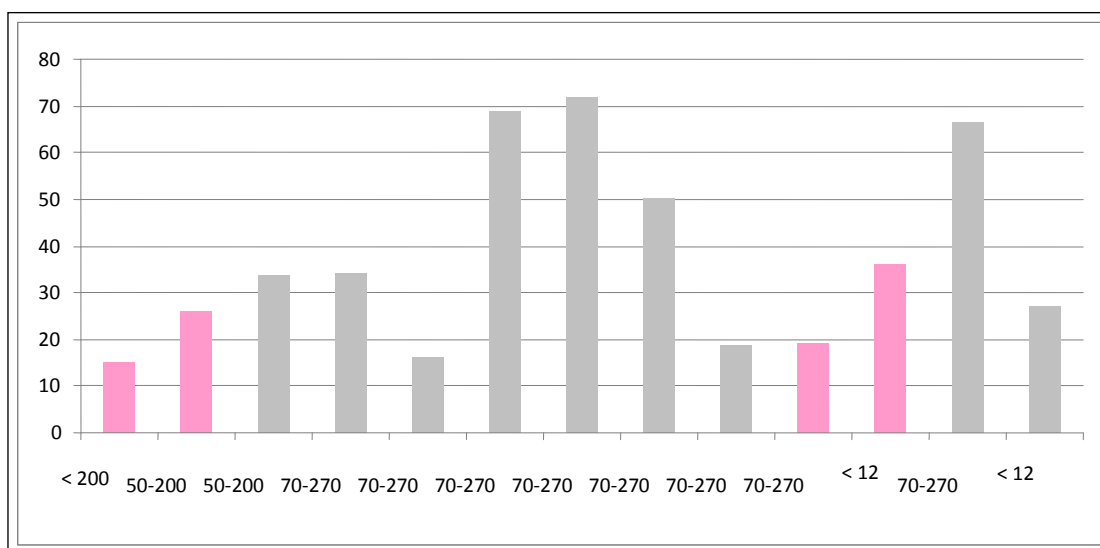


Figura 12: Variação do rendimento do processo de lixiviação com a granulometria.

Estes resultados mostram que o aumento da granulometria conduz a um aumento do rendimento do processo entre os ensaios comparáveis (entre 1 e 2; entre 13 e 14). Alguns autores (Akçil, 2002) demonstraram que no processo de dissolução do cobre com ácido sulfúrico, usando o peróxido de hidrogénio como oxidante, o rendimento aumenta com a diminuição do calibre. Este efeito pode ter origem na possibilidade das partículas de calibre mais grosseiro degradarem as

ligações intermoleculares dos oxidantes, em particular do H_2O_2 , cujas ligações intermoleculares são fracas. As partículas mais grosseiras possuem energia cinética superior à das partículas de menor calibre o que em contacto como o H_2O_2 , provocam a quebra das ligações intermoleculares do hidrogénio, dando origem ao oxigénio gasoso e água. Por outro lado, o baixo rendimento para as partículas de maior calibre que normalmente se verifica, também pode ser interpretado pelo facto destas possuírem uma área superficial menor no que diz respeito ao cobre a lixiviar. Para calibres superiores, a quantidade de metal que se encontra exposto à reacção é menor e consequentemente o contacto entre o agente lixiviante e o cobre existente no minério também (Olubambi *et al.*, 2006). No nosso caso verifica-se precisamente uma tendência contrária relativamente ao calibre: quanto maior o calibre da alimentação, maior é o rendimento do processo. A interpretação deste comportamento pode ser suportada pelo possível transporte da fase líquida por caminhos preferenciais durante a filtração, devido às dificuldades em atravessar o minério (de calibre muito fino), não arrastando todo o cobre liberto pela lixiviação.

Em todos os ensaios, a % de Cu no resíduo é inferior à % de Zn, como se verifica pelos rendimentos descritos na Tabela 9, o que significa que o rendimento do processo é sempre superior para o zinco. No entanto, a variação do rendimento para estes dois metais é coerente: quando aumenta o rendimento para o Cu aumenta também para o Zn, e vice-versa. Segundo alguns autores (Olubambi *et al.*, 2006), poderá haver uma dissolução preferencial do Zn em detrimento da dissolução do Cu.

4.1.2 Efeito da concentração do ácido

Não foi possível interpretar isoladamente o efeito da variação da concentração do ácido com o rendimento, uma vez que em todos os ensaios, além da concentração do ácido, também se alteraram outras condições. No entanto, teoricamente o aumento da concentração do ácido de Caro deveria originar um rendimento superior, o que não se verifica (Figura 13).

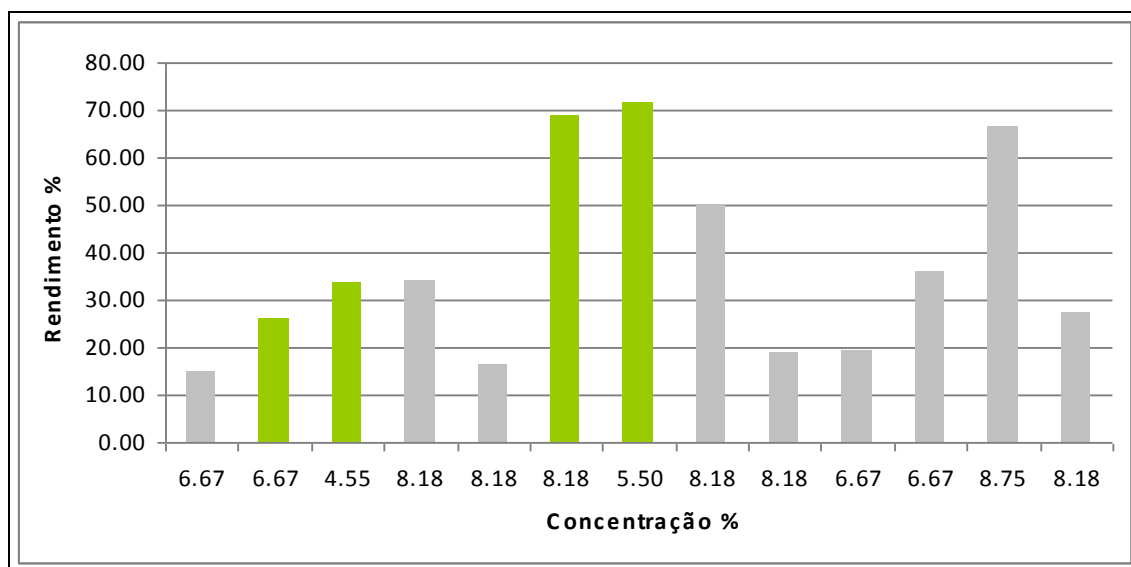


Figura 13: Variação do rendimento do processo de lixiviação com a concentração do agente lixiviante (ácido de Caro).

Nos ensaios em que apenas se variaram duas condições operatórias foi possível deduzir algumas interpretações relativas, nomeadamente, entre o ensaio 2 e 3 (verde) em que a concentração do ácido diminui de 6,67% para 4,55% e a relação L/S passou de 1,2 para 2,2. Estas condições aumentaram o rendimento do processo devendo-se, possivelmente, ao aumento da relação L/S, já que a diminuição da concentração do ácido implicaria uma diminuição no rendimento.

Da mesma forma entre o ensaio 7 e a lixiviação bi-etápica 8/9 (verde), a concentração do ácido foi alterada de 8,18% para 6% e a relação L/S diminui de 2,2 para 2 mas o rendimento aumentou ligeiramente de 68,89% para 71,76%. A diminuição da concentração do ácido, bem como a diminuição da relação L/S, deveria conduzir a uma diminuição do rendimento do processo, o que não se verifica. Estes resultados estão de acordo com o que industrialmente se verifica, ou seja, a lixiviação bi-etápica é mais eficiente do que o processo de lixiviação simples, isto porque ao fim de algum tempo poderá haver degradação do agente lixiviante e/ou oxidante, sendo necessária a sua reposição numa segunda fase.

4.1.3 Efeito da temperatura

Para a representação dos ensaios de lixiviação bi-etápica considerou-se o valor médio do tempo de residência das duas fases. Apenas podemos comparar o ensaio 6 com o ensaio 7, uma vez que apenas nestes se variou a temperatura e o tempo de residência (laranja na Figura 14). A diminuição da temperatura de 90 para 75°C não é significativa, no entanto, o rendimento aumentou

de 16,29 para 68,89%. Possivelmente este aumento estará mais relacionado com o aumento do tempo de residência (de 72 para 96 h) do que propriamente com a diminuição da temperatura, cuja variação devia conduzir à diminuição do rendimento. Alguns autores (Santos et al., 2006) realizaram ensaios de lixiviação ácida com o minério da mina de Neves-Corvo para a concentração do Zn. Nestes ensaios foram usados ácido sulfúrico e sulfato de ferro como oxidante. Estes autores verificaram que a recuperação do Zn, Cu e Fe dependem fortemente da temperatura, sendo esta uma dependência directa, verificaram uma redução no rendimento da lixiviação de 100% para 60% para o Zn, de 70 % para 40% para o Fe e de 20% para 7% para o Cu, devido à diminuição de 40°C na temperatura do processo.

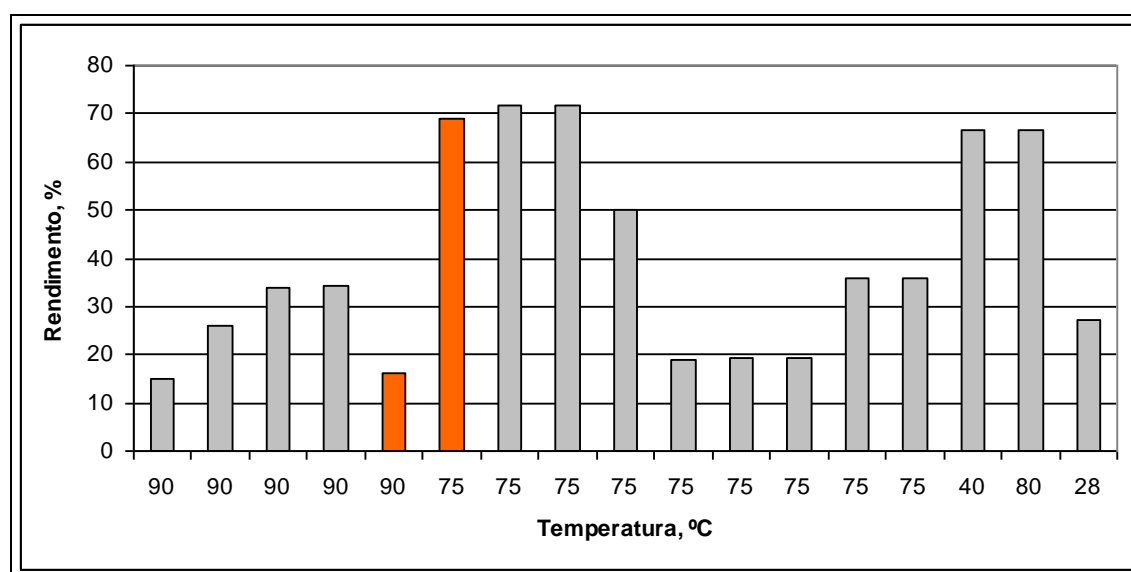


Figura 14: Variação do rendimento do processo de lixiviação com a temperatura.

4.1.4 Efeito do tempo de residência

Neste caso podemos comparar os ensaios 5 e 6, 7, 11 e 12 (a amarelo na Figura 15) em que apenas se variou o tempo de residência: 48 h e 72 h, 96 h, 72 h e 120 h, respectivamente. Todas as outras condições operatórias nos ensaios 5 e 6 mantiveram-se constantes, bem como as condições operatórias nos ensaios 7, 11 e 12. Com o aumento do tempo de residência, verifica-se o aumento do rendimento do processo até determinado valor, ou seja o aumento do tempo de residência até 96 h, corresponde de facto ao aumento do rendimento até 68,89 %, mas para 120 h o rendimento diminui drasticamente para 18,89 %. Este tempo de residência poderá ser demasiado longo levando à degradação do ácido de Caro, além de também ser excessivo para implementação a nível industrial. Pensamos antes que deverá existir um ponto óptimo para o tempo de residência, entre 96

e 120 h, que não foi possível otimizar nos ensaios preliminares realizados.

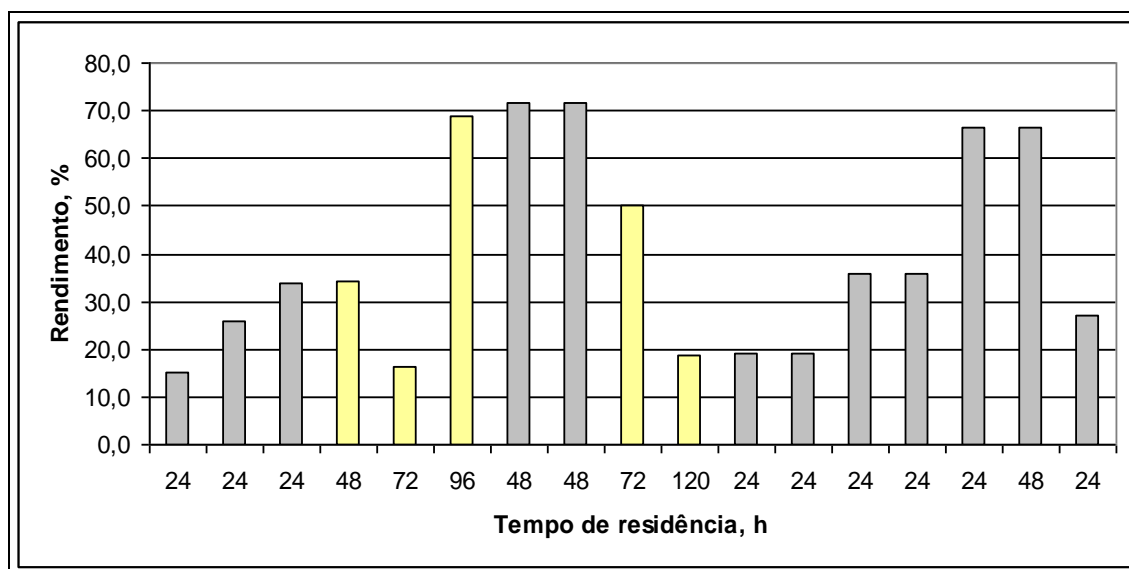


Figura 15: Variação do rendimento do processo de lixiviação com o tempo de residência.

4.1.5 Efeito da relação L/S

Apenas podemos fazer a comparação entre os ensaios 2 e 3, em que além de aumentar a relação L/S de 1,2 para 2,2, também se variou a concentração do ácido de Caro: de 6,67% para 4,55%. Teoricamente, a diminuição da concentração do ácido deveria originar uma diminuição do rendimento do processo, no entanto, verifica-se precisamente o contrário: o rendimento aumentou de 25,85 para 33,70%. Provavelmente, este efeito no rendimento deve-se ao aumento da relação L/S.

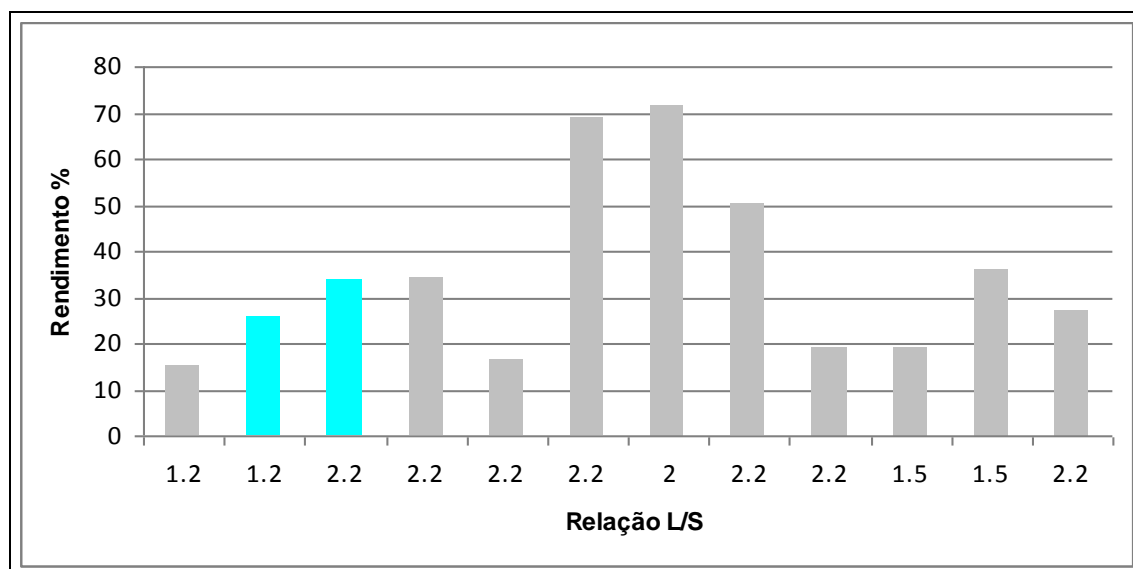


Figura 16: Variação do rendimento com a relação L/S.

4.1.6 Correlação entre as condições operatórias e o rendimento

Para uma melhor interpretação dos resultados obtidos construiu-se uma matriz correlação para os ensaios efectuados em uma única etapa correlacionando o rendimento obtido com as seguintes variáveis do processo:

- Relação L/S;
- Quantidade de H_2SO_5 ;
- Concentração do ácido;
- Tempo de residência;
- Temperatura;
- Rendimento.

Os ensaios bi-etápicos não foram incluídos na análise dos coeficientes de correlação com o rendimento, uma vez que o procedimento seguido para estes ensaios foi bastante diferente do procedimento seguido para os ensaios mono-etápicos. Por este motivo, não seria coerente correlacionar os rendimentos, obtidos segundo diferentes procedimentos, com a variação das condições operatórias dos ensaios mono-etápicos.

Nas tabelas seguintes estão representados os resultados obtidos para cada um dos ensaios experimentais e a respectiva matriz dos coeficientes de correlação.

Tabela 12: Resultados obtidos nos ensaios de lixiviação contínua.

Ensaio	1	2	3	5	6	7	11	12	16
Relação L/S	1,2	1,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Quant. H ₂ SO ₅ , g/kg	80	80	100	180	180	180	180	180	180
Conc. do ácido %	6,67	6,67	4,55	8,18	8,18	8,18	8,18	8,18	8,18
Tempo residência, h	24	24	24	48	72	96	72	120	24
Temperatura, °C	90	90	90	90	90	75	75	75	28
Rendimento (%)	14,93	25,85	33,70	34,20	16,29	68,89	50,2	18,89	26,17

O objectivo da análise da matriz dos coeficientes de correlação foi avaliar em que medida o rendimento do processo, estimado a partir do cobre residual, é influenciado pelos parâmetros referidos anteriormente. Verificou-se, no entanto, que os resultados são muito variáveis no que diz respeito à concentração do cobre no resíduo, a partir dos quais se calculou o rendimento do processo.

Tabela 13: Matriz dos coeficientes de correlação.

Variáveis	Relação L/S	H ₂ SO ₅ , g/kg	Conc. do ácido	Tempo residência, h	Temperatura, °C	Rendimento (%)
Relação L/S	1	0,5393	-0,0685	0,4009	-0,2928	0,3881
H ₂ SO ₅ , g/kg	0,5393	1	0,5659	0,815	-0,5952	0,3816
Conc. do ácido	-0,0685	0,5659	1	0,3538	-0,0638	0,2665
Tempo residência, h	0,4009	0,815	0,3538	1	-0,8216	0,2782
Temperatura, °C	-0,2928	-0,5952	-0,0638	-0,8216	1	-0,5819
Rendimento (%)	0,3881	0,3816	0,2665	0,2782	-0,5819	1

Da análise da Tabela 13 verifica-se que existe uma forte correlação linear entre o tempo de residência e a quantidade de ácido de Caro (0,815) bem como entre o tempo de residência e a temperatura (-0,8216). A maior correlação existente entre o rendimento e qualquer uma das outras variáveis verifica-se para a temperatura (-0,5819), no entanto, é uma correlação negativa o que significa uma relação inversa: quanto menor a temperatura maior o rendimento. Curiosamente, a temperatura tem uma correlação negativa com todas as variáveis.

Capítulo 5

Conclusões

5.1 Conclusões

Este trabalho teve como principal objectivo testar a aplicabilidade do ácido de Caro para a recuperação do cobre de minérios sulfuretados de cobre e zinco. Os ensaios experimentais realizados neste trabalho constituíram a fase preliminar do estudo desta aplicação.

A fase experimental foi conduzida apenas com o minério de Neves-Corvo, apesar de não ser intenção deste trabalho desenvolver uma alternativa tecnológica para um minério específico mas sim desenvolver uma alternativa com aplicabilidade industrial para os minérios de sulfuretos polimetálicos. No entanto, esta investigação completa não seria exequível no espaço de tempo destinado para este estudo, pois exigiria a realização de vários ensaios com diferentes minérios da Faixa Piritosa Ibérica, tais como de Aljustrel e de *Las Cruces*.

A fase experimental não decorreu como o previsto, como acontece muitas vezes neste tipo de trabalhos. A dificuldade de filtração do licor conduziu a nossa escolha para uma gama granulométrica a ensaiar que talvez não fosse a mais adequada, uma vez que a fracção entre a 0 e 70 # apresenta um teor médio bastante mais elevado, $\cong 55817$ ppm Cu, do que a fracção 12/70, $\cong 31538$ ppm Cu. Com excepção do 1.º, 2.º e 3.º ensaio, à fracção a lixiviar foi removida a fracção – 270 #, que representa cerca de 10% do material da amostra, com um teor de $\cong 54489$ ppm em Cu.

A alimentação de cada ensaio revelou-se muito heterogénea, quer na composição de calibres, quer na distribuição dos teores por classe granulométrica, tendo dificultado a análise por fluorescência de Raios-X. As leituras da análise química são muito diferentes consoante a classe

granulométrica irradiada pelos raios-X, no momento da leitura. O mesmo aconteceu com a análise química para o resíduo.

A interpretação dos resultados foi feita com base em hipóteses eliminatórias, ou seja, sabendo que para todas as condições operatórias estudadas o seu aumento deveria conduzir a um aumento do rendimento, ou vice-versa, e caso não se verificasse esta tendência então a variação de outra condição operatória em simultâneo seria a causa do resultado. No entanto, devido à variação de várias condições operatórias em simultâneo bem como a realização de ensaios mono-etápicos e bi-etápicos, apenas em alguns ensaios realizados, e para algumas condições operatórias, foi possível seguir este princípio de análise.

Os ensaios foram conduzidos segundo 3 metodologias: ensaios mono-etápicos, ensaios bi-etápicos e digestão ácida. A maior recuperação atingida foi de 71,76% com o ensaio bi-etápico identificado com 8/9.

Relativamente aos resultados obtidos em função das variações das condições operatórias, podemos concluir o seguinte mediante a influência da variação das mesmas no rendimento.

- (1) Efeito da granulometria: nos ensaios comparáveis para a variação desta condição operatória, a diminuição da granulometria conduziu a uma diminuição do rendimento. Este resultado não está de acordo com o expectável teoricamente, quer no que diz respeito ao calibre, quer no que diz respeito ao teor das partículas finas que se sabe ser bastante superior ao das partículas grosseiras. A única conclusão que nos parece plausível é a possibilidade de ocorrerem caminhos preferenciais no transporte do Cu, durante a filtração do licor, devido à dificuldade em atravessar o minério de calibre muito fino.
- (2) Concentração do ácido: nos ensaios comparáveis, a diminuição da concentração do ácido conduziu a um aumento do rendimento. Este resultado contrariaria o expectável se esta fosse a única condição operatória a variar, mas uma vez que se aumentou a relação L/S de 1,2 para 2,2 podemos concluir que o aumento da relação L/S conduziu ao aumento da remoção do Cu do minério.
- (3) Efeito da temperatura: o aumento da temperatura deveria conduzir a um aumento da remoção do cobre. Nos ensaios comparáveis, verificou-se uma tendência contrária, com a diminuição da temperatura de 90°C para 75°C a remoção do cobre variou de 16,29 % para 68,89% (ensaio 7), para 50,20 % (ensaio 11) e 18,89 % (ensaio 12). Nestes ensaios, além da temperatura também se variou o tempo de residência; podemos concluir que esta condição operatória será a causa mais provável para estes resultados. Verificou-se ainda, pela análise dos coeficientes de correlação, uma correlação negativa entre o rendimento e a

temperatura. O ensaio 16 contraria esta correlação, uma vez que as condições operatórias são as mesmas do ensaio 7, à excepção da temperatura (ensaio 7, $T = 75^{\circ}\text{C}$; ensaio 16, $T = 28^{\circ}\text{C}$) e do tempo de residência (ensaio 7, $T_r = 96\text{ h}$; ensaio 16, $T_r = 24\text{ h}$). O rendimento diminui de 68,89% para 26,17%. Neste caso, a diminuição do tempo de residência, provavelmente também será a causa da diminuição da remoção do cobre. Consideramos que a variação da temperatura não foi suficiente nos ensaios comparáveis que permita avaliar e quantificar a sua influência no processo. Concluimos, ainda assim, que a correlação da temperatura com o rendimento não é negativa, o que é suportado por estudos descritos na bibliografia consultada. Por exemplo, Vracal et al. (2003) verificaram que um aumento da temperatura de 40°C para 90°C conduz a uma remoção do Cu de 10% para 98%.

- (4) Efeito do tempo de residência: genericamente, a variação desta condição operatória está de acordo com o esperado. No entanto, para tempos de residência excessivamente longos (120 h), o rendimento diminui drasticamente, o que poderá ter origem na degradação do ácido de Caro. Além de que tempos de residência muito longos não são, industrialmente vantajosos. Concluimos que deverá existir um valor adequado para o tempo de residência, quer no que diz respeito ao rendimento do processo, quer no que diz respeito ao que industrialmente é adequado, e que é necessário optimizar.
- (5) Efeito da relação L/S: verificamos já na análise da variação da concentração do ácido que o aumento desta condição operatória conduz ao aumento do rendimento do processo, como seria de esperar.

Claramente a variação da temperatura e do tempo de residência são condições operatórias fulcrais, para as quais não foi possível concluir em que medida a sua variação influencia o rendimento pelos diversos motivos apontados.

5.2 Perspectivas Futuras

Os principais aspectos que se consideram como objecto de investigação futura foram revelados pelas principais dificuldades que foram enfrentadas no decorrer deste trabalho.

Seria importante, no plano experimental, implementar um sistema de amostragem da alimentação com adequada representatividade. O procedimento da alimentação consistiu em pesar 150 g de minério de parte da amostra enviada pela Somincor, após moagem e separação

granulométrica da fracção -270 μ m. Pensamos que este procedimento não garante a representatividade da percentagem total de cobre existente no jazigo. Sugerimos ainda que seja realizada a análise química de cada alimentação a lixiviar para assim ter um controlo mais apertado do calibre e do teor de Cu lixiviado em cada ensaio.

Em cada ensaio procedeu-se à variação de mais do que uma condição operatória em simultâneo; seria mais adequado alterar apenas uma condição operatória de cada vez em cada ensaio para que a interpretação do resultado do ensaio de lixiviação em questão fosse clara e apenas em função dessa variação.

Seria também importante fazer um controlo do pH dentro do reator durante o processo de lixiviação, de igual modo como se procedeu com a temperatura. Na eventualidade de ser necessário, proceder à correcção do pH durante o processo de lixiviação.

Na bibliografia consultada existem estudos sobre a aplicação do ácido de Caro em reacções de oxidação-precipitação do cobalto a partir de uma solução de Zn-Cd-Co-Ni (Owusu, 1998). Este autor (Owusu, 1998) concluiu que a variação do pH dentro da gama ácida influencia significativamente a percentagem de precipitação do Co, com a oxidação pelo ácido de Caro: para pH = 2 a quantidade de Co precipitado foi de 2%, para pH = 4 a quantidade de Co precipitado foi de 99,1%.

Uma outra condição operatória que não foi considerada, e que talvez fosse relevante analisar prende-se com a avaliação da velocidade de agitação. Alguns autores (Olubambi et al., 2006) investigaram esta condição operatória em ensaios de lixiviação pelo ácido sulfúrico com peróxido de hidrogénio como oxidante, para as velocidades de agitação: 160, 180, 200 e 220 rpm. Verificaram que o rendimento mais elevado foi obtido com a velocidade de agitação a 160 rpm (\approx 80%), sendo que o rendimento decresceu significativamente para os outros três valores da velocidade de agitação (220 rpm, rendimento \approx 68%). Estes autores concluíram então que a velocidade de agitação influenciava negativamente o rendimento do processo, provavelmente devido à degradação do peróxido de hidrogénio. Este efeito poderá também ocorrer com o ácido de Caro em certa medida, apesar de este não se decompor tão facilmente como o peróxido de hidrogénio, e sendo assim, a sua eficácia como agente oxidante e como agente lixiviante poderá também conduzir a uma diminuição do rendimento da dissolução do cobre.

A realização do plano factorial de ensaios seria essencial para a determinação da influência que cada variável independente (temperatura, granulometria, tempo de residência, relação L/S e concentração do ácido) exerce sobre a variável dependente (rendimento do processo) podendo conduzir à optimização todo o processo. O plano factorial de ensaios poderia ser acompanhado pelo desenvolvimento de um modelo fenomenológico interpretativo desta alternativa tecnológica.

No processo de lixiviação com ácido de Caro, é gerada uma grande quantidade de ácido sulfúrico (H_2SO_4) quer pela decomposição do H_2SO_5 e do $H_2S_2O_8$ quer pela oxidação dos sulfuretos. Seria interessante implementar um sistema de reaproveitamento desse ácido, (H_2SO_4), além de ser um subproduto nocivo para o ambiente e que não deve ser lançado na rede de esgotos, é também um ácido relativamente dispendioso.

Industrialmente produzem-se grandes quantidades deste ácido, podendo ser reaproveitado para a preparação do ácido de Caro a utilizar em lixiviações futuras, não sendo necessário despendar recursos para a sua aquisição.

Bibliografia

- Akcil A., 2002. A preliminary research on acid pressure leaching of pyritic copper ore in Kure Copper mine, Turkey. Minerals Engineering, vol. 15, n.º 2, pp. 695-699.
- Barriga F.J.A.S., 2001. Apontamentos teóricos para a disciplina de Recursos Minerais em Portugal, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Lisboa. Online:<http://geologia.fc.ul.pt/Aulas/Recursos%20Minerais/RecMinPortSituPerspectivas-Total2001.pdf>. Consulta Junho 2009.
- Bellido N., 2003. Tratamento de Efluentes Contendo Amónia, Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, Brasil.
- Ciminelli V. S. T., 2009. Hidrometalurgia, capítulo 4. Online: <http://www.cetem.gov.br/tendencias/livro/PARTE%20%20TECNOLOGIA%20MINERAL/CAP%204%20HIDROMETALURGIA%20FINALIZADO>. Consulta Julho 2009.
- Fiúza A., 1979. Relatório de deslocação à Interlox e ao Imperial College of Science. Empresa Nacional de Urânio, E. P.
- Fiúza A., 1991. Apontamentos teóricos para a disciplina de Hidromineralogia da Licenciatura em Engenharia de Minas, Departamento de Engenharia de Minas FEUP, Porto.
- GE-902, 2008. Geologia de Minas, Lavras e Tratamento de Minério. <http://cobre.wordpress.com/abundancia-e-obtencao/>. Consulta Junho 2009.
- INTEROX, 1981. Caro's Acid for hydrometallurgy, INTEROX report booklet nº A.151.
- ITGE, 1991. Minería Química, Ministerio de Indústria, Comércio y Turismo, Secretaria General de la Energía y Recursos Minerales, Instituto Tecnológico GeoMinero de Espanha.
- Lakshmanan, V.I., 1992. Emerging Technologies in Hydrometallurgy. Journal Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Volume 8, Issue 1-4, February 1992, pages 219-228.

- Monhemius, A.J., 1992. Recent Applications of Peroxygen Reagents in Hydrometallurgy. *Journal Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Volume 8, Issue 1-4, February 1992, pages 35-46.
- Olubambi P.A., Borode J.O., Ndlovu S., 2006. Sulphuric acid leaching of zinc and copper from Nigerian Comopex Sulphide ore in the presence of hydrogen peroxide. *The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 106, pp.765-770.
- Owusu G., 1999. Oxidation-precipitation of Co from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using Caro's acid. *Hydrometallurgy* 48 (1998) 91-99.
- Pereira E., 2006. *Geologia e Metalogénese de Portugal*, Texto teórico da disciplina de Geologia e Metalogénese de Portugal da Licenciatura em Engenharia de Minas e Geoambiente, FEUP, Porto.
- Rajko, Z., Vračar, Nataša, Vučković, Željko, Kamberovič, 2003. Leaching of Copper (I) sulphide by sulphuric acid solution with addition of sodium nitrate, *Hydrometallurgy*, 143-151
- Relvas J.M.R.S., Raul J.C.G.S., Pinto A.M.M., Matos J. X., Rosa C., Barriga F.J.A.S., 2007. As Mineralizações da Faixa Piritosa e sua Importância Económica, II Encontro de Professores de Geociências do Alentejo e Algarve, *Geologia, Mineralizações e Biodiversidade na Faixa Piritosa*.
- Santos, S.M.C., Ismael, M.R.C., Correia, M.J.N., Reis, M.T.A., Deep, A., Carvalho, J.M.R., 2006. Extraction of iron and other metals from a zinc sulphide leach solutions, *Proc. of the Third International Symposium on Iron Control in Hydrometallurgy*, pp. 557-569, Dutrizac, J.E. and Riveros, P.A., Eds., The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada, October 1st-4th.
- Sociedade Mineira de Neves-Corvo, 2008. A produção do Zinco Somincor, IX Jornadas Técnicas da ANIET, ISEP, Outubro, 2008.
- Vila M.C.C, 1995. Lixiviação por percolação um modelo de parâmetros distribuídos, Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Minas, FEUP, Porto.

Anexos

Anexo A. Boletins fornecidos pelo INETI para a caracterização da amostra.



LABORATÓRIO

BOLETIM DE ANÁLISE

Boletim nº 06/RMIN/2009
Página nº 1 de 4
Nº Ordem Lab 19/2009

Amostras Minério de Neves Corvo
A amostragem é da responsabilidade do requerente

Requerente FEUP – Dep. De Minas / Prof. Cristina Vila
Endereço Rua Dr. Roberto Frias s/nº - 4200-465 PORTO

Estudo Solicitado Análise granulométrica **Req. Liv 2-14/DIR**

Método Instrumental Análise granulométrica da fracção arenosa por via seca
Análise granulométrica da fracção fina por raios laser

Metodologia PA115RMIN (2006/02/07) e PA116RMIN (2006-02-07)

Secção: Caracterização de Minerais Não-Metálicos e Matérias-Primas Cerâmicas **Registo: 9062NM**
Data de Início da Análise: 19/01/2009 **Data de Conclusão da Análise: 21/01/2009**

Os valores obtidos para a granulometria da amostra em referência, encontram-se em anexo.

S. Mamede de Infesta, 26/01/2009

O responsável pela Secção

Alvaro Oliveira
(Geólogo)

Este Boletim não pode ser parcialmente reproduzido sem autorização por escrito dada pela Direcção do Laboratório.
Os resultados referem-se exclusivamente às amostras recebidas e ensaiadas. Qualquer extrapolação é da exclusiva responsabilidade do requerente.

RUA DA AMIEIRA - APARTADO 1089
4466-901 S. MAMEDE DE INFESTA

Tel. 351+229511915 - Fax 351+229514040
URL: www.ineti.pt

Nova Colecção 2000
Mod. nº 013

07FEV2006



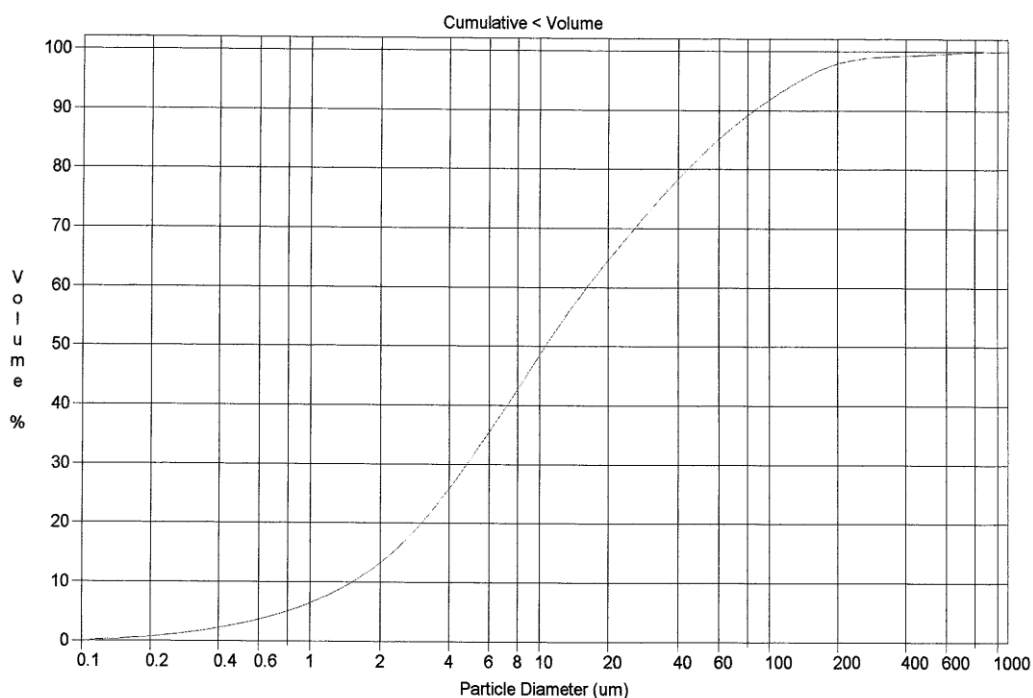
COULTER LS Particle Size Analysis

17:45 21 Jan 2009

9062nm.\$01

File name: 9062nm.\$01 Group ID: 9062NM
 Sample ID: Outros
 Operator: Selores Run number: 1
 Comments: LAB. INETI
 Start time: 16:14 21 Jan 2009 Run length: 60 Seconds
 Pump Speed: 86
 Obscuration: 10%
 Optical model: Fraunhofer
 LS 130 Fluid module
 Software: 1.53 Firmware: 1.3 1.8

At



COULTER[®] LS Particle Size Analysis

17:50 21 Jan 2009

9062nm.\$01

At

Particle Diameter um	Volume % <
1.000	6.38
2.000	13.22
4.000	25.74
8.000	42.56
10.00	48.35
16.00	59.74
20.00	64.52
25.00	69.13
32.00	74.08
45.00	80.41
53.00	83.16
63.00	85.82
75.00	88.24
100.0	91.74
200.0	97.86
250.0	98.68

Particle Diameter um	Cum. < Volume %	Particle Diameter um	Cum. < Volume %
0.100	0.00	301.8	98.97
0.120	0.10	362.1	99.11
0.144	0.23	434.4	99.26
0.173	0.42	521.2	99.45
0.207	0.67	625.3	99.65
0.249	0.99	750.2	99.84
0.298	1.37	900.0	100.00
0.358	1.82		
0.429	2.35		
0.515	2.97		
0.618	3.69		
0.741	4.55		
0.889	5.59		
1.067	6.85		
1.280	8.34		
1.536	10.08		
1.842	12.16		
2.210	14.62		
2.652	17.53		
3.181	20.89		
3.817	24.69		
4.579	28.84		
5.494	33.21		
6.591	37.67		
7.907	42.26		
9.487	46.99		
11.38	51.68		
13.65	56.12		
16.38	60.26		
19.65	64.16		
23.58	67.93		
28.29	71.64		
33.94	75.23		
40.72	78.63		
48.85	81.82		
58.61	84.75		
70.32	87.38		
84.36	89.73		
101.2	91.88		
121.4	93.86		
145.7	95.62		
174.8	97.06		
209.7	98.09		
251.6	98.70		



Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P.

LABORATÓRIO

BOLETIM DE ANÁLISE

Boletim nº 04/AA/2009
Página nº 1 de 1
Nº Ordem Lab 19/ 2009

Amostras Minério de Neves Corvo
A amostragem é da responsabilidade do requerente.

Requerente FEUP – Dep. Minas / Prof. Cristina Vila
Endereço Rua Dr. Roberto Frias S/nº - 4200-465 PORTO

Req.: Liv 2/ 14/ DIR

Estudo Solicitado Análise de Cu, Fe, Pb, S, Sn e Zn.

Método Instrumental Espectrometria de Emissão Óptica com ICP (EOE-ICP); Espectrometria de Absorção Atómica com Chama (EAAC).

Metodologia PA004AA.

Secção: ABSORÇÃO ATÓMICA
Data de Início da Análise: 20/ 01/ 09

Registo:
Data de Conclusão da Análise: 27/ 01/ 09

Ref. ^a	% Cu	% Fe	% Pb	% S Informacional	% Sn	% Zn
Márcia – 12JAN09	4.1	24	0.22	23	0.14	1.1

NOTA: Ensaios realizados em duplicado. Método controlado com os MR BCS-355 e CCU-1.

S. MAMEDE DE INFESTA, 28 de Janeiro de 2009

A Investigadora Auxiliar

(Dr.^a Maria Adelaide Ferreira)

Este Boletim não pode ser parcialmente reproduzido sem autorização por escrito dada pela Direcção do Laboratório.
Os resultados referem-se exclusivamente às amostras recebidas e ensaiadas. Qualquer extrapolação é da exclusiva responsabilidade do requerente.

RUA DA AMIEIRA - APARTADO 1089
4466-901 S. MAMEDE DE INFESTA

Tel. 351+229511915 - Fax 351+229514040
URL: www.ineti.pt

Nova Colecção 2000
Mod. nº 013

07FEV2006



Anexo B. Análise do teor nos sulfuretos polimetálicos de Neves-Corvo

Anexo B 1: Leitura dos teores existentes na alimentação do minério para a lixiviação 1

	Leitura 1		Leitura 2		Leitura 3	
Detected	ppm	+/-	ppm	+/-	ppm	+/-
Ca	6156	501	6155	511	6593	547
S	>10%	28147	>10%	30421	>10%	31327
Ti	3832	357	3502	363	4803	397
Fe	>10%	8011	>10%	8322	>10%	8978
Cu	45766	887	45854	873	46312	883
Zn	6664	155	6634	152	6799	156
As	2589	63	2594	62	2481	61
Se	114	8	113	8	119	8
Pb	1930	52	1853	49	2018	52
Rb	40	4	25	3	31	4
Sr	45	4	44	4	50	4
Zr	48	5	58	5	53	5
Ag	115	24	95	23	114	24
Sn	1892	67	1787	65	1812	66
Sb	403	52	477	52	381	52

Anexo B 2: Leitura dos teores existentes no resíduo do minério para a lixiviação 1

	Leitura 1		Leitura 2	
Detected	ppm	+/-	ppm	+/-
Ca	9073	573	13258	748
S	>10%	24970	>10%	26795
Ti	3807	349	4651	406
Mn	491	56	541	62
Fe	>10%	7898	>10%	9126
Cu	40161	754	37779	685
Zn	8128	175	8444	173
As	2004	51	2127	50
Se	99	7	93	7
Pb	1658	45	1411	38
Rb	42	4	41	4
Sr	49	4	52	4
Zr	64	5	58	5
Sn	1539	60	1483	57
Sb	429	50	381	47

Anexo C. Boletins fornecidos pelo INETI com a análise dos licores dos ensaios de lixiviação



Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P.

LABORATÓRIO

BOLETIM DE ANÁLISE

Boletim nº 12/AA/2009
Página nº 1 de 1
Nº Ordem Lab 96/ 2009

Amostras Lixiviados com Cu – Amostras Sólidas e Licores
A amostragem é da responsabilidade do requerente.

Requerente FEUP/ Dep. Minas/ Prof. Fiúza
Endereço Rua Dr. Roberto Frias S/nº - 4200-465 PORTO

Req.: Liv 2/ 18/ DIR

Estudo Solicitado Análise de Cu,

Método Instrumental Espectrometria de Absorção Atómica com Chama (EAAC)
Metodologia PA003AA

Secção: ABSORÇÃO ATÓMICA
Data de Início da Análise: 20/ 04/ 09

Registo:
Data de Conclusão da Análise: 21/ 04/ 09

Ref.ª	% Cu	Ref.ª	% Cu
1ª Solução Lavagem 2	0.049	Resíduos - 2ª lixiviação	4.6
Licor Lixiviação 2	0.22	-----	-----
1ª Solução Lavagem 3	0.12	Alimentação - 3ª lixiviação	4.8
Licor Lixiviação 3	0.52	Resíduos - 3ª lixiviação	4.2

NOTA: Ensaios realizados em duplicado em 57% das amostras. Método controlado com os MRC SU-1a.

S. MAMEDE DE INFESTA, 21 de Abril de 2009

A Investigadora Auxiliar

(Dr.ª Maria Adelaide Ferreira)

Este Boletim não pode ser parcialmente reproduzido sem autorização por escrito dada pela Direcção do Laboratório.
Os resultados referem-se exclusivamente às amostras recebidas e ensaiadas. Qualquer extrapolação é de exclusiva responsabilidade do requerente.

RUA DA AMIEIRA - APARTADO 1089
4466-901 S. MAMEDE DE INFESTA

Tel. 351+229511915 - Fax 351+229514040
URL: www.ineti.pt

Nova Colecção 2000
Mod. nº 013

07/REV2006





Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P.

LABORATÓRIO

BOLETIM DE ANÁLISE

Liliana

Boletim nº 23/AA/2009
Página nº 1 de 1
Nº Ordem Lab 152/ 2009

Amostras Licores de lixiviação (9) – Resíduos sólidos (4)
A amostragem é da responsabilidade do requerente.

Requerente FEUP/ Dep. Minas/ Prof.ª Aurora Futuro
Endereço Rua Dr. Roberto Frias S/nº - 4200-465 PORTO

Req.: email 21.05.2009

Estudo Solicitado Análise de Cobre, Chumbo, Zinco, Ferro e Enxofre.

Método Instrumental Espectrometria de Óptica de Emissão com Plasma ICP
Metodologia PA004AA

Secção: ABSORÇÃO ATÓMICA
Data de Início da Análise: 01/ 06/ 09

Registo:
Data de Conclusão da Análise: 23/ 06/ 09

Ref.ª	% Cu	% Zn	% Fe	ppm Pb	% S Informacional
5ª Lixiviação – 1ª Lavagem	0.030	0.033	0.52	2.7	1.5
5ª Lixiviação – Licor	0.16	0.18	2.9	0.94	3.4
6ª Lixiviação – 1ª Lavagem	0.038	0.031	0.42	3.2	1.0
6ª Lixiviação – Licor	0.23	0.18	2.5	1.7	2.6
7ª Lixiviação – Lavagem	0.13	0.094	1.8	3.2	1.9
8ª Lixiviação – Lavagem	0.26	0.072	1.1	2.7	1.9
8ª Lixiviação – Licor	0.65	0.19	2.8	1.8	2.4
9ª Lixiviação – Lavagem	0.11	0.028	0.18	3.6	1.4
9ª Lixiviação – Licor	0.71	0.18	1.1	2.9	2.5
5ª Lixiviação – Resíduo Sólido	5.0	1.2	23	0.20 %	29
6ª Lixiviação – Resíduo Sólido	4.8	1.0	23	0.21 %	30
8ª Lixiviação – Resíduo Sólido	3.6	1.0	21	0.20 %	27
9ª Lixiviação – Resíduo Sólido	3.2	0.81	22	0.21 %	27

NOTA: Ensaios realizados em duplicado. Método controlado com o MR CCU-1.

S. MAMEDE DE INFESTA, 23 de Junho de 2009

A Investigadora Auxiliar

M. A. Ferreira

(Dr.ª Maria Adelaide Ferreira)

Este Boletim não pode ser parcialmente reproduzido sem autorização por escrito dada pela Direção do Laboratório.
Os resultados referem-se exclusivamente às amostras recebidas e analisadas. Qualquer extrapolação é da exclusiva responsabilidade do requerente.

RUA DA AMEIRA - APARTADO 1089
4466-901 S. MAMEDE DE INFESTA

Tel. 351+229511915 - Fax 351+229514040
URL: www.ineti.pt

Nova Colecção 2000
Mod. nº 013

07FEV2006





Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P.

LABORATÓRIO

BOLETIM DE ANÁLISE

Liability

Boletim nº 31/AA/2009
Página nº 1 de 1
Nº Ordem Lab 227/ 2009

Amostras Licores de lixiviação (9) – Resíduos sólidos (4)
A amostragem é da responsabilidade do requerente.

Requerente FEUP/ Dep. Minas/ Prof.ª Aurora Futuro
Endereço Rua Dr. Roberto Frias S/nº - 4200-465 PORTO

Req.: Liv 2-31/DIR

Estudo Solicitado Análise de Cobre, Chumbo, Zinco, Ferro e Enxofre.

Método Instrumental Espectrometria de Óptica de Emissão com Plasma ICP
Metodologia PA004AA

Secção: ABSORÇÃO ATÓMICA
Data de Início da Análise: 23/ 07/ 09

Registo:
Data de Conclusão da Análise: 24/ 07/ 09

Ref.ª	% Cu	% Zn	% Fe	ppm Pb	% S Informacional
10ª Lixiviação – LICOR	0.20	0.20	1.9	12	0.90
11ª Lixiviação – LICOR	0.24	0.18	2.5	4.8	0.91
11ª Lixiviação – 1ª LAVAGEM	0.094	0.070	0.98	3.2	0.81
12ª Lixiviação – LICOR	0.55	0.24	3.2	< 0.5	0.85
12ª Lixiviação – 1ª LAVAGEM	0.14	0.061	0.83	3.9	0.68
13ª Lixiviação – LICOR (1ª FASE)	0.12	0.16	2.0	3.3	0.94
13ª Lixiviação – LICOR (2ª FASE)	0.21	0.24	1.3	2.7	1.5
13ª Lixiviação – 1ª LAVAGEM (2ª FASE)	0.040	0.045	0.25	4.1	0.64
14ª Lixiviação – LICOR (1ª FASE)	0.12	0.10	2.0	3.3	0.90
14ª Lixiviação – LICOR (2ª FASE)	0.24	0.14	1.2	0.8	1.5
14ª Lixiviação – 1ª LAVAGEM (2ª FASE)	0.049	0.026	0.25	3.1	0.96
15ª Lixiviação – LICOR	0.49	0.24	3.0	3.9	1.1
15ª Lixiviação – 1ª LAVAGEM	0.071	0.032	0.42	4.1	0.97
16ª Lixiviação – LICOR	0.027	0.059	0.84	3.9	1.9
16ª Lixiviação – 1ª LAVAGEM	0.006	0.004	0.13	5.0	1.0

S. MAMEDE DE INFESTA, 24 de Julho de 2009

A Investigadora Auxiliar

M. Adélaide Ferreira
(Dr.ª Maria Adélaide Ferreira)

Este Boletim não pode ser parcialmente reproduzido sem autorização por escrito dada pela Direcção do Laboratório.
Os resultados referem-se exclusivamente às amostras recebidas e ensaiadas. Qualquer extrapolação é da exclusiva responsabilidade do requerente.

RUA DA AMIEIRA - APARTADO 1089
4466-901 S. MAMEDE DE INFESTA

Tel. 351+229511915 - Fax 351+229514040
URL: www.ineti.pt

Nova Colecção 2000
Mod. nº 013

07FEV2006

